



# Couches minces amorphes d'ITO : caractérisation, structure, évolution et fonctionnalisation sous rayonnements UV.

Gérard Legeay

## ► To cite this version:

Gérard Legeay. Couches minces amorphes d'ITO : caractérisation, structure, évolution et fonctionnalisation sous rayonnements UV.. Matière Condensée [cond-mat]. Université Rennes 1, 2011. Français. NNT : . tel-00567155

**HAL Id: tel-00567155**

**<https://theses.hal.science/tel-00567155>**

Submitted on 18 Feb 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

*Mention : Électronique*

**École doctorale MATISSE**

présentée par

**Gérard LEGEAY**

préparée à l'unité de recherche UMR-CNRS 6164, IETR,  
Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes,  
IUT de Saint-Brieuc, Département Science et Génie des Matériaux

---

**Couches minces  
amorphes d'ITO :  
caractérisation,  
structure, évolution  
et fonctionnalisation  
sous rayonnements  
UV**

**soutenue à Saint-Brieuc,  
le 6 janvier 2011**

devant le jury composé de :

**Maryline GUILLOUX-VIRY**

Professeur, SCR, UR1 / *présidente*

**Jean-Marie DORKEL**

Professeur, LAAS-CNRS, INSAT / *rapporteur*

**Jérôme LESUEUR**

Professeur, LPEM, ESPCI / *rapporteur*

**Rod ANDREW**

Docteur-Ingénieur, Directeur Optec s.a. /  
*examineur*

**Xavier CASTEL**

Maître de Conférences, IETR, UR1 / *co-directeur de  
thèse*

**Ala SHARAIHA**

Professeur, IETR, UR1 / *directeur de thèse*

**Guy JEZEQUEL**

Professeur, IPR, UR1 / *membre invité*



*"Think global, act local"*  
*vieux proverbe (grand) breton.*

*A Nicole, toujours fascinée par les feux d'artifices,  
et à Mélusine, car les fées adorent jouer de la lumière.*



## **Remerciements**

Quand Monsieur le Professeur Jacques Pinel a initié l'implantation d'un Laboratoire de Recherche orienté "Couches Minces" au sein du Département Science et Génie des Matériaux de l'IUT de Saint-Brieuc, j'y ai vu l'opportunité de prolonger, mais aussi de dépasser, mon expérience professionnelle. Je le remercie d'avoir accepté de diriger la thèse d'un étudiant aussi atypique que moi.

Sincères remerciements également à Monsieur le Professeur Ala Sharaiha qui a relevé le challenge de reprendre la direction de cette thèse, au départ en retraite de Monsieur le Professeur J. Pinel.

Monsieur le Professeur Daniel Thouroude, Directeur de l'IETR, et Monsieur Jacques Berthoux, Directeur de l'IUT, ont tenu à marquer tout l'intérêt qu'ils portent à notre équipe de Recherche et à nos travaux en assistant à ma soutenance de thèse. J'en suis très honoré et je les en remercie.

Je suis reconnaissant à Messieurs les Professeurs Olivier Bonnaud et Jean-Marie Lion. En tant que Directeurs successifs de l'Ecole doctorale Matisse, ils ont accepté ma candidature hors norme, et ils ont bien voulu adapter à mon cas particulier les règles mises en place pour de jeunes doctorants.

Madame le Professeur Maryline Guilloux-Viry (SCR, Université de Rennes 1) m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Sa présidence m'a permis de resserrer mes liens avec la Chimie, ma première famille. Je lui exprime toute ma gratitude.

Je souhaite remercier tout particulièrement Messieurs les Professeurs Jean-Marie Dorkel (INSA de Toulouse) et Jérôme Lesueur (ESPCI, Paris), qui ont accepté la lourde charge de rapporter mon travail de thèse.

Un merci amical à Rod Andrew (Optec s.a., Frameries, Belgique) pour avoir accepté de juger mon travail, à la lumière de sa vaste connaissance du monde des lasers, et de son expérience en couches minces.

Je remercie chaleureusement Monsieur le Professeur Guy Jézéquel (IPR, Université de Rennes 1) qui a bien voulu participer à mon jury. Je veux lui témoigner de l'excellent souvenir que je garde de ses cours, et des éclairages qu'il nous a apportés pendant la préparation de cette thèse.

Un énorme merci à Xavier Castel qui a assuré l'encadrement au jour le jour de mes travaux. Il a partagé sans compter ses connaissances et son temps. Les nombreuses discussions et relectures que je lui ai demandées ont encore accru une charge de travail déjà lourde.

Je voudrais dire ma profonde gratitude à Sonia Vigneron. J'ai beaucoup apprécié sa bonne humeur et sa gentillesse, quand elle mettait au point notre procédé de dépôt d'ITO en préparant sa propre thèse. Sans le très important trésor de couches minces qu'elle m'a laissé en héritage, je me serais trouvé à court de "munitions" pour mon étude.

Il m'est particulièrement agréable de remercier également :

France Le Bihan (IETR), pour son assistance lors de l'étalonnage de notre poste de caractérisation par effet Hall.

Monsieur le Professeur Michel Sarret (IETR), pour son aide dans les mesures d'épaisseur et pour un accès à la RIE.

Hervé Lhermite (IETR), pour le recuit de certains de nos films d'ITO sous *forming gas*.

Ratiba Benzerga pour nos discussions sur l'ablation par laser à excimères, et pour ses photos (*figure IV-29*).

Odile Merdrignac-Conanec (SCR, Université de Rennes 1), pour des indications bibliographiques sur les capteurs de gaz.

Stéphane Cordier (SCR, Université de Rennes 1), pour nos discussions fructueuses concernant la structure cristallographique de l'ITO.

Yann Marco (maintenant à l'ENSTA Bretagne, Brest), dont une remarque pertinente m'a incité à étudier l'action sur l'ITO des UV à très faible fluence.

Un grand merci à Claude, Guy, Gérard, Jean-Claude, Grégory, qui ont largement participé à l'installation du Laboratoire.

Comment ne pas remercier les enseignants, tous les personnels de l'IUT, et les anciens ? Ronan, Jean-Pierre, Stéphane, Loïc, Laurent, Tual, Claire, Christophe, Alain, Michel, Nicolas, Annick, Yvonne, Michèle, votre accueil amical, et l'ambiance chaleureuse ont fait que les années passées à l'IUT de Saint-Brieuc m'ont paru bien courtes.

Mes anciens collègues et complices, à Dinan, à Argenteuil, à Rennes, à Brest, ou à Lannion, n'ont pas manqué de m'encourager. Certains ont pu se libérer et venir assister à ma soutenance. Merci à tous.

A Nicole enfin, pour son soutien, et pour les voyages que nous aurions pu faire ensemble : thank you, vielen dank, gracias, obrigado, grazie, σας ευχαριστώ, děkuji, спасибо, merci.

Je me réjouis que la relève soit assurée dans l'équipe délocalisée à l'IUT de Saint-Brieuc, et je souhaite de nombreux succès aux futurs docteurs ...

# **Sommaire**

<i>Sommaire</i> .....	1
<i>Liste des principaux symboles (et unités) utilisés dans le manuscrit</i> .....	3

<b><u>Introduction</u></b> .....	5
----------------------------------	---

## **Première partie : Structure et caractérisation de l'ITO**

Ch. I : Couches minces d'ITO déposées à température ambiante .....	15
Ch. II : Moyens, principes et méthodes de caractérisation des couches minces d'ITO par les rayonnements électromagnétiques énergétiques .....	35
Ch. III : Caractérisations mécanique et électriques .....	73

## **Deuxième partie : Traitements et fonctionnalisation des couches d'ITO par laser UV**

Ch. IV : Traitements sous rayonnement UV à forte et moyenne fluence ; ablation et gravure directe par laser .....	99
Ch. V : Recuit des couches minces d'ITO optimisé ; recuit par laser UV à faible fluence .....	137
Ch. VI : Traitements sous UV à très faible fluence : réactions de surface .....	157

<b><u>Conclusion</u></b> .....	187
--------------------------------	-----

<b><u>Publications</u></b> .....	191
----------------------------------	-----

## **Annexes**

A. I : Compléments sur les mesures électriques .....	A3
A. II : Manipulations du faisceau laser et des tables X-Y .....	A11
A. III : Diffusion thermique dans l'ITO et dans le substrat en verre .....	A23
A. IV : Résolution de la gravure excimère limitée par la diffraction .....	A43
A. V : Réalisation de masques de photolithographie en titane par laser à excimères .....	A61
A. VI : Bibliographie étendue et classée .....	A79

<b><u>Visas</u></b> .....	A109
---------------------------	------



## **Principaux symboles utilisés dans ce document (unités) :**

$a$  : paramètre de maille cristalline (nm ou Å)  
 $A_H$  : constante de Hall ( $\text{m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ )  
 $\alpha$  : coefficient d'absorption de la loi de Beer-Lambert ( $\text{m}^{-1}$  ou  $\text{cm}^{-1}$ ), ou :  
 $\alpha$  : coefficient linéaire de dilatation thermique ( $\text{K}^{-1}$ )  
 $\mathbf{B}$ ,  $B$ , vecteur champ magnétique, son module (T)  
 $Bi$  : nombre de Biot  
 $\beta$  : divergence du faisceau laser (rd)  
 $c = 299792458 \text{ ms}^{-1}$  : vitesse de la lumière  
 $c_s$  : vitesse du son dans le matériau ( $\text{ms}^{-1}$ )  
 $C_p$  : capacité calorifique ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )  
 $D = k/\rho_m C_p$  : diffusivité thermique ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )  
 $d$  : épaisseur, distance (m, cm, nm)  
 $d_{hkl}$  : distance entre plans réticulaires ( $hkl$ ) (nm ou Å)  
 $\mathbf{E}$ ,  $E_H$ , vecteur champ électrique, module du champ électrique de Hall ( $\text{Vm}^{-1}$ )  
 $E$  : énergie (d'un atome, d'un ion, d'un photon UV ( $= h\nu$ ) en eV, ou d'un tir laser en J, mJ)  
 $E_g$ ,  $E_{g-op}$  : énergie de bande interdite, énergie de bande interdite optique (eV)  
 $E_Y$  : module d'Young (GPa)  
 $e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  : charge de l'électron  
 $\mathbf{e} = (k\rho_m C_p)^{1/2}$  : effusivité thermique  
 $\varepsilon_m$  : émissivité  
 $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ ,  $\varepsilon_0 = 8,8542 \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$  : permittivité d'un milieu matériel, permittivité du vide  
 $\varepsilon_r(\lambda) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  : permittivité relative  
 $\varepsilon_z$  : déformation relative du paramètre de maille, normalement à la surface  
 $F$  : fluence ( $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$  ou  $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ )  
 $\phi$  : flux de chaleur dans un matériau ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ )  
 $G_s = 1/R_s$  : conductance par carré ( $\text{S}/\square$ )  
 $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  : constante de Planck  
 $h$  : coefficient de convection ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ )  
 $h_{rad}$  : coefficient de rayonnement (voir texte)  
 $\eta$  : atténuation  
 $I$  : intensité du courant électrique (A) ou du faisceau optique ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ )  
 $I_{hkl}$  : hauteur du pic ( $h k l$ ) en diffraction des rayons X (unités arbitraires)  
 $\mathbf{k}$  : vecteur d'onde  
 $k$ ,  $k_{el}$ ,  $k_{ph}$  : conductivité thermique, conductivité thermique électronique, conductivité thermique due aux phonons ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )  
 $k_B$  : constante de Boltzmann ( $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ )  
 $\kappa$  : indice d'extinction, partie imaginaire de l'indice de réfraction  
 $L_f$  : chaleur latente de fusion ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )  
 $L_o = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$  : nombre de Lorentz  
 $l_m$  : libre parcours moyen des atomes d'argon (cm)  
 $\lambda$  : longueur d'onde (nm)  
 $M$  : masse molaire (kg)  
 $m_e$  : masse de l'électron ( $0,9109 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$ )  
 $m^*$  : masse effective de l'électron  
 $\mu_e$ ,  $\mu_H$  : mobilité des électrons, mobilité de Hall ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )  
 $n$  : partie réelle de l'indice de réfraction  
 $n$  : concentration des porteurs  
 $\mathcal{N} = n + i\kappa$  : indice de réfraction complexe  
 $N$  : semi-conducteur de type  $N$  : les porteurs majoritaires sont des électrons  
 $N_A$  : nombre d'Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$ )

## Symboles

$N_F$  : nombre de Fresnel  
 $\nu = c/\lambda$  : fréquence d'un rayonnement ou d'un photon (Hz)  
 $\nu_{ito}$  : coefficient de Poisson de l'ITO  
 $P$  : pression (mbar, 1 mbar = 100 Pa = 0,75 torr)  
 $\mathbf{r}(x,y,z)$  : vecteur position d'un point de l'espace  
 $R_\phi$  : coefficient de réflexion du flux de chaleur (voir texte)  
 $R_d$  : taux de réduction optique sur la station de travail excimère  
 $R, R_S$  : résistance électrique, résistance par carré ( $\Omega, \Omega/\square$ )  
 $R_{th}$  : résistance thermique ( $K.W^{-1}$ )  
 $R$  : réflectance optique  
 $R_{gl}$  : réflectance optique globale  
 $\mathcal{R}_{ab}$  : coefficient de réflexion de Fresnel (sur un dioptre a/b)  
 $\rho$  : résistivité électrique ( $\Omega.cm$  ou  $\Omega.m$ )  
 $\rho_m$  : masse volumique ( $kg.m^{-3}$ )  
 $\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2$  : conductivité électrique ( $S.cm^{-1}$  ou  $S.m^{-1}$ )  
 $\sigma_{SB} = 5,67.10^{-8} W m^{-2} K^{-4}$  : constante de Stefan-Boltzmann  
 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  : contraintes dans la couche (GPa)  
 $T$  : température (en K, sauf mention contraire)  
 $T(x,t), T(z,t)$  : température à l'abscisse  $x$  ou à la profondeur  $z$ , et au temps  $t$  (K)  
 $T_i$  : température initiale et ambiante : 298 K (25 °C)  
 $T_j$  : température d'interface (voir texte)  
 $T$  : transmittance optique  
 $T_{gl}$  : transmittance optique globale  
 $\mathcal{T}_{ab}$  : coefficient de transmission de Fresnel (sur un dioptre a/b)  
 $t$  : temps (s)  
 $t_p, t_r = t - t_p$  : durée d'un tir laser, temps de refroidissement de la couche (s)  
 $t_d, t_m$  : temps caractéristiques de diffusion thermique, de retour à l'équilibre mécanique (s)  
 $\tau$  : constante de temps de relaxation des vitesses des électrons (s)  
 $\tau_r, \tau_g$  : constante de temps de refroidissement (s), de ré-engazage (j)  
 $\tau_p$  : durée de vie des porteurs minoritaires (trous) (mn)  
 $U$  : tension électrique (V)  
 $\theta$  : angle d'analyse en Diffraction de Rayons X (°)  
 $\omega = 2\pi\nu$  : pulsation d'un rayonnement ou d'un photon (Hz)  
 $\omega_p$  : pulsation plasma (Hz)  
 $x$  : distance dans le plan d'une couche, distance extérieure horizontale à partir du bord de l'image (m)  
 $z$  : profondeur sous la surface de l'ITO (m, nm)  
 $z_a = 1/\alpha$  : profondeur d'absorption optique (m, nm)  
 $x_d, z_d$  : distance, profondeur de diffusion thermique (nm)  
 $ito$  : relatif à l'ITO  
 $v$  ou  $v_{verre}$  ou  $v_{vnu}$  : relatif au substrat en verre



# ***Introduction***



# Introduction

## **1 L'ITO, oxyde transparent et conducteur**

L'oxyde d'indium dopé à l'étain  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , ou encore ITO (*Indium Tin Oxide*), est une solution solide d'oxyde d'indium et d'oxyde d'étain. Il est composé typiquement de 90% d' $\text{In}_2\text{O}_3$  et de 10 % de  $\text{SnO}_2$  (en masse). Jaunâtre à gris, en masse ou en poudre, il est transparent et incolore en couches minces. Il devient réfléchissant en infrarouge. C'est devenu un matériau indispensable à de nombreux appareils de notre environnement quotidien. Beaucoup de technologies en cours de développement lui font également appel.

Malgré une conductivité très moyenne ( $\sigma \lesssim 1.10^4 \text{ S.cm}^{-1}$  [1,2]), l'ITO assure la fonction d'électrode transparente dans des dispositifs commandés en tension, comme les écrans à cristaux liquides. Il est aussi présent dans les écrans plasma, dans les écrans tactiles. Nous le retrouvons comme anode (couche d'injection de trous) dans les OLED (*Organic Light Emitting Diodes*) [3,4]. Il est utilisé dans les cellules solaires, les cellules Photovoltaïques Organiques (OPV). Citons encore des réflecteurs de Bragg dans des lasers solides à émission par la surface (VCSEL). Il contribue à augmenter le rendement des DELs [5].

Doté d'une faible émissivité, il sert de filtre infrarouge pour l'isolation thermique des fenêtres [6]. Il entre dans des dispositifs électrochromiques [7]. Il est utilisé en tant que blindage électromagnétique [8], comme revêtement antistatique, ou pour le chauffage électrique des vitres. Il sert au contrôle du mouillage d'un fluide sur un diélectrique par une tension électrique (application : papier électronique). Nous avons noté son usage comme capteur de gaz, dans des capteurs optiques électroactifs, ou des capteurs à Plasmons de Surface (SPR) (*cf.* références du § VI-6).

L'ITO sert aussi à confectionner des jauges de contraintes, résistantes à 1400 °C [9], et utilisables en environnement sévère.

Notre laboratoire étudie son emploi pour réaliser des antennes hyperfréquences transparentes [10,11,12]. Dans cette application, la réalisation de multicouches ITO/métal permet de diminuer les pertes ohmiques tout en conservant une bonne transparence optique [12,13].

## **2 Les autres couches transparentes et conductrices**

L'ITO est le matériau prototype de la famille plus large des Oxydes Transparents et Conducteurs (OTC) [*cf.* article de revue : 2]. L'existence des OTC est quelque peu paradoxale, puisque les oxydes stœchiométriques (verres, quartz, saphir,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BeO}$ , ...) sont certes transparents, mais aussi de très bons isolants électriques, grâce à leur bande interdite très large.

Sur le modèle de l'ITO, l'introduction de porteurs, par dopage ou par sous-stœchiométrie, dans des bandes d'impuretés juste en dessous de la Bande de Conduction permet d'obtenir des conducteurs de type  $N$ , sans diminuer de manière significative la largeur

de Bande Interdite. Des oxydes tels que : ZnO, CdO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et leurs oxydes mixtes, peuvent être rendus conducteurs de type *N* par dopage [14].

Certains [2,8] ont voulu trouver le premier exemple d'OTC dans un article publié il y a un siècle [15] : du cadmium métallique, ayant subi une oxydation incomplète par recuit à l'air, montrait une conductivité électrique peu stable. Dans les années 50, il a été montré que la conductivité électrique pouvait coexister avec la transparence optique dans les oxydes d'étain, de cadmium et d'indium [16,17]. Des couches de SnO<sub>2</sub> dopé et d'ITO [18] sont apparues, avec de bonnes propriétés vers 1965.

A partir de 1993, une conduction de type *P* a été obtenue avec CuAlO<sub>2</sub>, CuGaO<sub>2</sub>, SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, AgInO<sub>2</sub> et ZnO:N [7,14,19]. Par dopage, des trous sont créés dans la Bande de Valence. Pour renforcer leur mobilité, le métal est choisi pour former des liaisons plus fortement covalentes que l'indium avec l'oxygène [14].

La raréfaction de l'indium, et son prix, poussent à rechercher des OTC de substitution [20]. Mais l'ITO reste le plus performant électriquement et le plus durable. Par exemple, il est plus résistant à l'humidité que ZnO:Al [21]. Il reste largement le plus répandu des OTC [1], suivi par SnO<sub>2</sub>:F et ZnO:Al [7].

Des couches métalliques très minces, ou ajourées, peuvent être utilisées avec une transparence acceptable, mais avec une résistance électrique meilleure que celle des OTC. Au prix d'une certaine complication technologique, leur fragilité mécanique peut être masquée par une couche d'oxyde protectrice [13,22].

On note par ailleurs, un intérêt grandissant pour les OTC obtenus à basse température, et donc compatibles avec des substrats organiques (polymères en feuilles souples, couches organiques des structures Oled, etc...), et aussi pour les couches amorphes, jugées mieux à même de supporter les contraintes imposées par des applications en électronique flexible [2]. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés au dépôt de l'ITO à température ambiante, et à sa gravure par laser, peu sensible à la structure cristalline ou amorphe de la couche, et compatible avec tout type de substrat.

Malgré son utilisation industrielle depuis de nombreuses années, il reste encore des connaissances à préciser sur le matériau ITO. Des enseignements tirés de son étude pourront être transposés aux autres OTC.

### **3 Historique de nos travaux sur l'ITO**

L'intérêt de notre groupe pour l'ITO remonte à la thèse de Nourédine Outaleb, préparée à Rennes sous la direction du Pr. J. Pinel à partir de 1996. Il s'agissait, déjà, de réaliser des antennes hyperfréquences transparentes. Classiquement, les couches minces d'ITO obtenues par pulvérisation cathodique, nécessitaient un traitement de recuit à température élevée (400 °C) et en atmosphère réductrice.

En 2001, une équipe délocalisée a été créée à Saint Briec, abritée par le département SGM de l'IUT. Ce laboratoire a été rattaché au groupe "Antennes et Hyperfréquences" de l'Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes (UMR-CNRS 6164). Dans la continuité de travaux antérieurs, un premier axe de recherche du laboratoire a concerné l'ITO.

Au cours de son stage de DEA [23], Tual Le Guillerm a mis en évidence, par la méthode Taguchi, que des conditions de pulvérisation "douces" permettaient d'obtenir directement des couches d'ITO d'une qualité proche de l'état de l'art, mais sans recours à un quelconque traitement complémentaire. Ce constat ouvrait la voie à des dépôts sur des substrats fragiles (organiques). La thèse de Sonia Vigneron a été consacrée ensuite, en grande partie, à l'optimisation de ce procédé de dépôt à température ambiante.

Travaillant en parallèle avec S. Vigneron, j'ai participé à la mise au point des dépôts d'ITO. Mais je me suis surtout consacré à la caractérisation des couches, à leur gravure, et à l'utilisation des lasers à excimères. Dans un premier temps, une grande part de mes travaux de recherche a consisté à mettre en place les équipements correspondants et les procédures associées. Certains équipements, comme les lasers et leur station de travail, ont été réinstallés au laboratoire, d'autres ont été créés de toutes pièces (équipements de photolithographie, mesures à quatre pointes, de Van der Pauw, effet Hall, ...). L'exploitation des spectres de transmission (UV-Visible et IR) des couches d'ITO a particulièrement retenu mon attention pour la richesse des informations qu'ils contiennent.

#### **4 Plan du mémoire de thèse**

Le présent mémoire rend compte de mes travaux. Il est divisé en deux parties :

- Une première partie est consacrée à la structure et à la caractérisation des couches minces d'ITO optimisé. Le *chapitre I* rappellera la structure cristalline et les propriétés diélectriques de l'oxyde d'indium. Nous décrirons la structure de bandes largement admise dans la littérature, et nous verrons comment les porteurs de charge sont introduits dans  $\text{In}_2\text{O}_3$  par la création de lacunes en oxygène et/ou par dopage par l'étain. La largeur de sa bande interdite n'est pratiquement pas modifiée, et sa transparence optique est préservée.

Nous montrerons ensuite comment l'optimisation, vers des conditions douces, du dépôt d'ITO par pulvérisation cathodique à température ambiante, et la présence d'une faible pression partielle d'eau pendant le dépôt, permettent de conserver les couches amorphes. Nous montrerons que le dépôt de couches plus épaisses que les couches polycristallines, mais toujours amorphes, aboutit à des performances équivalentes à celles des meilleures couches classiques.

Les deux chapitres suivants exposeront avec plus de détails les moyens de caractérisation et les méthodes mis en place. Les résultats typiques sur nos couches seront rappelés et analysés.

Le *chapitre II* sera consacré aux caractérisations par la lumière, au sens large. L'analyse des spectres de transmission des couches d'ITO dominera ce chapitre. Une méthode d'extraction de la largeur optique de bande interdite  $E_{g\text{-op}}$  sera notamment présentée, à partir des spectres UV-Visible. Sa pertinence sera discutée en référence à la littérature. Dans l'infrarouge, nous montrerons que l'allure des spectres de transmission s'explique par la concentration de porteurs  $n$  et par la mobilité  $\mu_e$ . Des porteurs nombreux et une faible mobilité peuvent faire glisser l'absorption jusque dans le visible, d'où le noircissement observé sur les couches très déficitaires en oxygène. La diffraction des rayons X nous permettra de caractériser le degré de cristallisation de nos couches, et éventuellement, de mesurer leur paramètre de maille.

Au *chapitre III*, nous décrirons un dispositif de mesure combiné original, suivant Van der Pauw et par effet Hall, permettant d'accéder séparément à la concentration de porteurs dans les couches  $n$ , et à leur mobilité  $\mu_H$ . Les échantillons sont préparés par une gravure par laser (décrite au *chapitre IV*). Les composantes de leur conductivité seront analysées et discutées en fonction du taux d'oxygène présent pendant le dépôt, et du degré de cristallisation. En conclusion de la première partie, nous récapitulerons le comportement de nos couches en fonction de ces paramètres.

- La seconde partie est consacrée à l'action des rayonnements UV sur les couches minces d'ITO. En fonction de leurs longueurs d'onde et de leurs fluences, les propriétés fonctionnelles des couches sont modifiées.

Dans le *chapitre IV*, l'action des UV sur nos couches d'ITO sera examinée de manière systématique en fonction de la fluence, et aux deux longueurs d'ondes des lasers à excimères utilisés : 248 et 308 nm. Nous étudierons le couplage aux UV, ses conséquences thermiques et mécaniques sur les couches dès que la fluence devient notable. Finalement, les fortes fluences accessibles grâce aux lasers, permettent des gravures par ablation. Nous décrirons un procédé mis au point permettant d'inscrire dans les couches des motifs complexes. Nous discuterons la précision du procédé. Nous le comparerons à une photolithographie standard.

Le *chapitre V* sera consacré au recuit des couches d'ITO amorphes optimisées. Par diffraction des rayons X, nous étudierons la cristallisation et les contraintes dans les couches. Nous examinerons également l'évolution des paramètres électriques et de la largeur de bande interdite optique. Les recuits thermique et par laser à faible fluence seront comparés.

Au *chapitre VI*, nous étudierons les effets sur nos couches des très faibles fluences de rayonnement UV. Nous montrerons comment elles interfèrent avec les réactions de surface de l'ITO. Les propriétés électriques peuvent en être considérablement affectées. Nous proposerons une explication aux instabilités des couches déposées à température ambiante, mais non optimisées. En utilisant une source d'UV de spectre plus large que les lasers, nous relierons les désorptions constatées aux transitions électroniques sous UV entre la Bande de Valence et la Bande de conduction.

- Enfin, pour ne pas alourdir la rédaction, certains sujets seront développés plus longuement en *annexe*. Incidemment, et parallèlement à l'étude de la gravure de l'ITO par laser, une technique a été mise au point pour réaliser des masques de photolithographie de résolution moyenne. Ils ont trouvé une application sur d'autres couches que l'ITO. Son étude sera décrite en *annexe V*.

## **Bibliographie de l'introduction**

- <sup>1</sup> T. Minami, *New n-type transparent conducting oxides*, Mater. Res. Soc. Bulletin, **25**, 8, (2000), pp. 38-44.
- <sup>2</sup> G.J. Exarhos and X.-D. Zhou, *Discovery-based design of transparent conducting oxide films*, Thin Solid Films, **515**, 18, (2007), pp. 7025-7052.
- <sup>3</sup> Baba Ali El Hadi, *Réalisation, caractérisation et application d'oxydes en couches minces*, Thèse de l'Université de Nantes, (1999).
- <sup>4</sup> D. Vaufrey, *Réalisation d'Oled à émission par la surface : optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques*, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon, (2003).
- <sup>5</sup> P.P. Edwards, A. Porch, M.O. Jones, D.V. Morgan and R.M. Perks, *Basic materials physics of transparent conducting oxides*, Dalton Trans., **2004**, 19, (2004), pp. 2995-3002.
- <sup>6</sup> I. Hamberg, C.G. Granqvist, *Evaporated Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films : basic optical properties and applications to energy-efficient windows*, J. Appl. Phys., **60**, 11, (1986), pp. R123-R159.
- <sup>7</sup> C. G. Granqvist and A. Hultåker, *Transparent and conducting ITO films : new developments and applications*, Thin Solid Films, **411**, 1, (2002), pp. 1-5.
- <sup>8</sup> B.G. Lewis and D.C. Paine, *Applications and processing of transparent conducting oxides*, Mater. Res. Soc. Bulletin, **25**, 8, (2000), pp. 22-27.
- <sup>9</sup> Qing Luo, *Indium tin oxide thin film strain gages for use at elevated temperatures*, ETD Collection for University of Rhode Island, pap. AAI3025561, (2001), <http://digitalcommons.uri.edu/dissertations/AAI3025561>.
- <sup>10</sup> N. Outaleb, *Etude et réalisations technologiques de lignes microruban en silicium polycristalin et en oxyde d'indium dope à l'étain et d'antennes planaires transparentes*, Thèse de l'Université de Rennes 1, (1999).
- <sup>11</sup> N. Outaleb, J. Pinel, M. Drissi, and O. Bonnaud, *Microwave planar antenna with RF-sputtered indium tin oxide films*, Microwave and Optical Technology Letters, **24**, 1, (2000), pp. 3-7.
- <sup>12</sup> F. Colombel, X. Castel, M. Himdi, G. Legeay, S. Vigneron and E. Motta Cruz, *Ultrathin metal layer, ITO film and ITO/Cu/ITO multilayer towards transparent antenna*, IET Sci. Meas. Technol., **3**, 3, (2009), pp. 229-234.
- <sup>13</sup> X. Castel, G. Legeay et J. Pinel, *Matériau multicouche transparent et conducteur et procédé de fabrication associé pour des applications dans les domaines des hyperfréquences et de l'optique*, brevet international WO 2009/000747, (2008).
- <sup>14</sup> H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda and H. Hosono, *Transparent p-type conducting oxides : design and fabrication of p-n heterojunctions*, Mater. Res. Soc. Bulletin, **25**, 8, (2000), pp. 28-36.
- <sup>15</sup> K. Bädker, *Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen (Sur la conductivité électrique et le pouvoir thermoélectrique de certains composés de métaux lourds)*, Annalen der Physik, **327**, 4, (1907), pp. 749-766.
- <sup>16</sup> G. Helwig, *Elektrische Leitfähigkeit und Struktur aufgestäubter Kadmiumoxydschichten (Conductivité électrique et structure des couches d'oxyde de cadmium pulvérisé)*, Z. Physik A Hadrons and Nuclei, **132**, 5, (1952), pp. 621-642.
- <sup>17</sup> R.S. Gordon, *Criteria for choosing transparent conductors*, Mater. Res. Soc. Bulletin, **25**, 8, (2000), pp. 52-57.
- <sup>18</sup> R. Groth, *Untersuchungen an halbleitenden Indiumoxydschichten*, Physica Status Solidi B, **14**, 1, (1966), pp. 69-75.
- <sup>19</sup> T. Minami, *Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes*, Semicond. Sci. Technol., **20**, 4, (2005), pp. S35-S44.
- <sup>20</sup> S. Pellicori, *The need for alternate transparent conduction oxides*, Cerac Coating Materials News, **11**, 2, (2001), [http://www.cerac.com/pubs/cmnm/cmnm11\\_2.HTM#Oxides](http://www.cerac.com/pubs/cmnm/cmnm11_2.HTM#Oxides).
- <sup>21</sup> J. Pern, *Stability Issues of Transparent Conducting Oxides (TCOs) for Thin-Film Photovoltaics*, APP International PV Reliability Workshop, Dec. 4-5, (2008), SJTU, Shanghai, China, <http://www.nrel.gov/docs/fy09osti/44665.pdf>
- <sup>22</sup> J. Hautcoeur, F. Colombel, X. Castel, M. Himdi and E. Motta Cruz, *Optically transparent monopole antenna with high radiation efficiency manufactured with a silver grid layer (AgGL)*, Electronics Letters, **45**, (2009), pp. 1014-1016.
- <sup>23</sup> T. Le Guillerm, *Elaboration par pulvérisation de films d'oxydes conducteurs transparents pour application antennes; optimisation par la méthode Taguchi*, rapport de stage de DEA Electronique, Université de Rennes 1, (2001).





***Première partie :***

# **Structure et caractérisation de l'ITO**



# Chapitre I

## Couches minces d'ITO déposées à température ambiante

### Table des matières du chapitre I

1 Structures cristalline et électronique de l'ITO .....	17
1.1 Structure cristalline et propriétés diélectriques de l'oxyde d'indium.....	17
1.1.1 Maille $\text{In}_3\text{O}_4$ .....	17
1.1.2 Liaisons In-O.....	18
1.1.3 Bandes d'énergie.....	19
1.2 Introduction des porteurs de charge .....	20
1.2.1 Lacunes.....	20
1.2.2 Substitution de l'indium par l'étain.....	21
1.3 Transition de Mott.....	21
1.4 Structure amorphe .....	22
2 Pulvérisation cathodique de l'ITO .....	22
2.1 Principe de la pulvérisation cathodique diode RF.....	22
2.2 Pulvérisation cathodique de l'ITO à température ambiante .....	26
2.3 ITO optimisé par pulvérisation douce .....	27
2.4 Action de la vapeur d'eau .....	29
2.5 Développement d'OTC amorphes .....	30
Bibliographie du chapitre I.....	32



Dans ce premier chapitre, nous présentons le matériau ITO, ses structures cristallographique, et électronique. Pour l'essentiel, les caractéristiques de l'ITO polycristallin, permettent également d'expliquer les propriétés de nos couches minces déposées par pulvérisation cathodique à température ambiante. Nous montrons comment l'optimisation des conditions de pulvérisation cathodique fournit des couches amorphes. Nous nous appuyons ici sur la littérature et sur les travaux de S. Vigneron [1]. Dans les chapitres suivants, notamment à l'occasion de l'examen des méthodes de caractérisation, nous affinerons cette étude.

## 1 Structures cristalline et électronique de l'ITO

### 1.1 Structure cristalline et propriétés diélectriques de l'oxyde d'indium

#### 1.1.1 Maille $\text{In}_{32}\text{O}_{48}$

$\text{In}_2\text{O}_3$  présente une structure bixbyite  $((\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_3)$  [2], qui peut se décrire comme une structure fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) où un quart des anions sont manquants. Il cristallise dans une maille cubique. Il appartient au groupe d'espace  $Ia\bar{3}$  [2,3,4] (n° 206 [5]). Cette notation signifie :

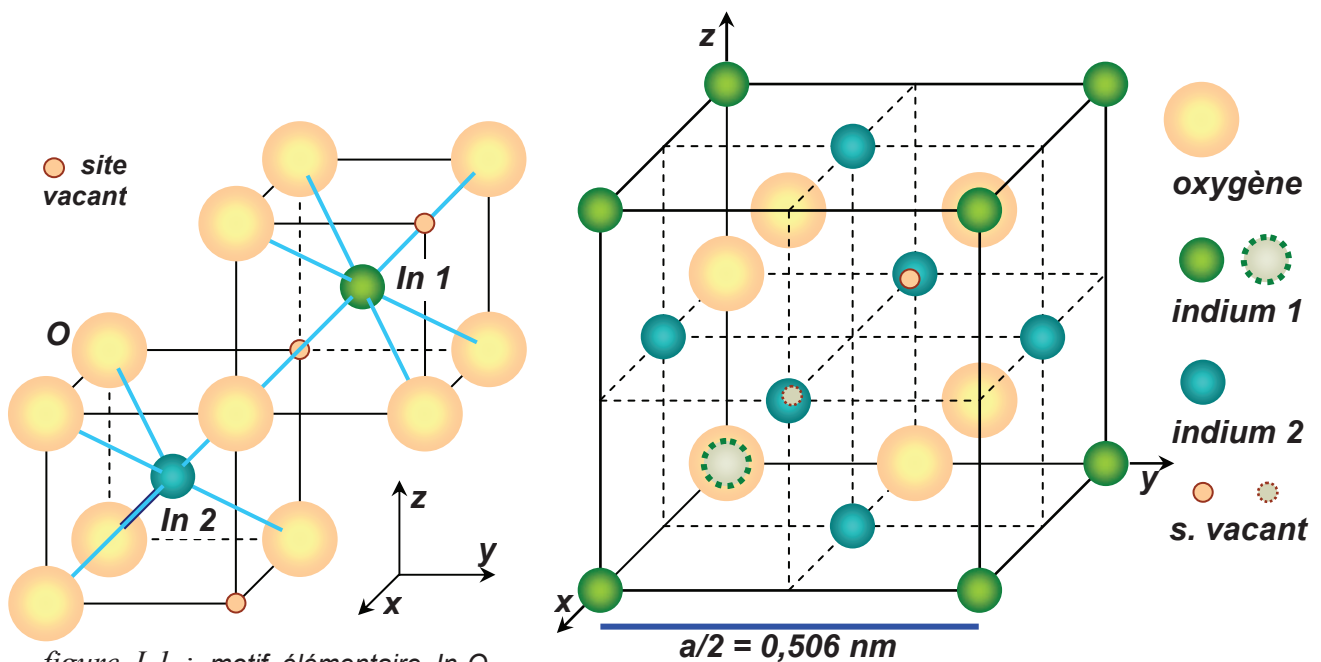


figure I-1 : motif élémentaire  $\text{In}_2\text{O}_3$ , sites vacants et 2 types d'ion indium

figure I-2 : un huitième de la maille  $\text{In}_2\text{O}_3$

- $I$  : le réseau est cubique centré (il définit les translations possibles), paramètre de maille :  $a$ ,
- $a$  : plan de symétrie  $xOy$  avec translation de  $a/2$  le long de l'axe  $x$ ,
- $\bar{3}$  : axe de rotation d'ordre 3 (passant par deux sommets opposés du cube) ; la rotation de  $2\pi/3$  est suivie d'une inversion.

"L'unité asymétrique" [3] est présentée figure I-1. On distingue deux types d'environnement de l'indium ; pour le type 1 les atomes In sont entourés chacun de 6

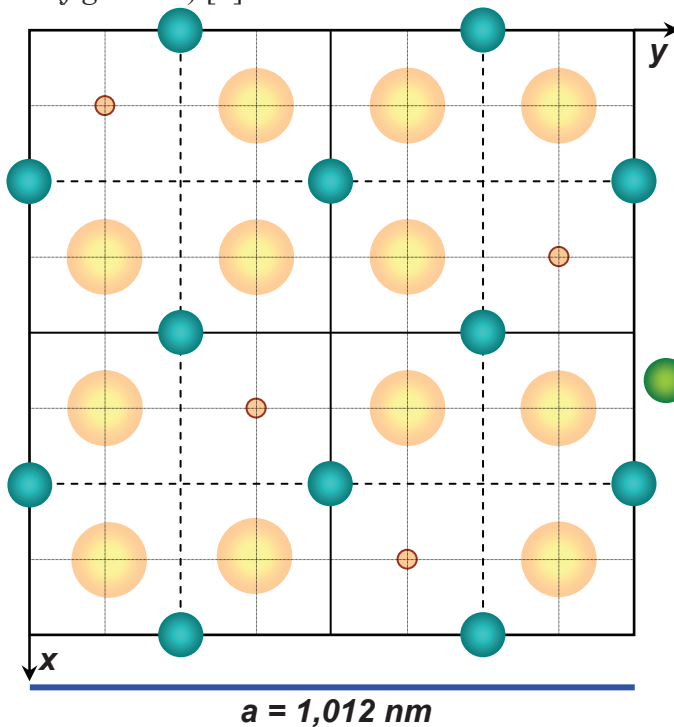
oxygènes situés aux sommets d'un cube excepté deux sommets diagonalement opposés ; pour le type 2, ils sont entourés chacun de 6 oxygènes situés aux sommets d'un cube excepté deux sommets opposés d'une face.

La maille  $\text{In}_{32}\text{O}_{48}$  a été reconstruite à partir de l'unité asymétrique, en appliquant les symétries indiquées et en prenant l'origine sur un atome d'indium de type 1. Elle compte 8 indiums de type 1 et 24 indiums de type 2. Les sites anioniques vacants par rapport à la structure fluorine sont listés dans le *tableau I-1*.

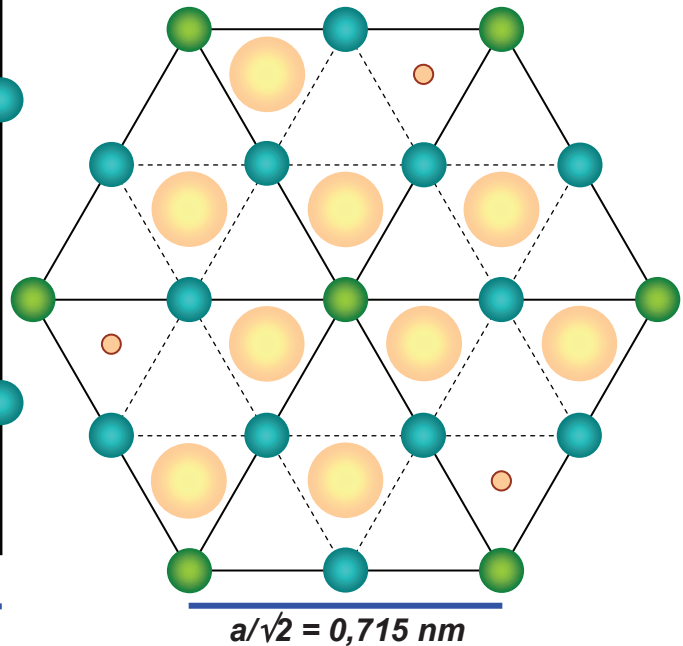
*tableau I-1 : positions vacantes, unité : le paramètre de maille  $a = 1,012 \text{ nm}$*

x	1/8	3/8	5/8	7/8	7/8	5/8	1/8	3/8	5/8	7/8	1/8	3/8	3/8	1/8	5/8	7/8
y	1/8	3/8	1/8	3/8	5/8	7/8	7/8	5/8	5/8	7/8	5/8	7/8	1/8	3/8	3/8	1/8
z	1/8	3/8	7/8	5/8	1/8	3/8	5/8	7/8	5/8	7/8	3/8	1/8	5/8	7/8	1/8	3/8

Les atomes d'oxygène sont coordonnés quatre fois dans un environnement tétraédrique (*figure I-2*) [2].



*figure I-3 : plan (400) composé d'ions In 2, et oxygènes du plan inférieur (légende : cf fig. I-2)*



*figure I-4 : plan (222) composé d'In 1 et 2, et oxygènes du plan inférieur (légende cf. figure I-2)*

Sur les schémas, les déformations induites par les oxygènes absents ne sont pas représentées. Pour plus de lisibilité, la *figure I-2* ne présente en perspective qu'une partie de la maille totale. Les *figures I-3* et *I-4* montrent les plans (222) et (400) constitués uniquement d'atomes d'indium, ainsi que la couche d'atomes d'oxygène immédiatement inférieure.

### 1.1.2 Liaisons In-O

Nous rappelons ci-dessous les configurations électroniques des éléments:

- ♦ In :  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^1$
- ♦ Sn :  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$
- ♦ O :  $[\text{He}] 2s^2 2p^4$

Lors de l'établissement de liaisons In-O (ou Sn-O), l'échange ou la mise en commun d'électrons entre atomes permet à chacun de respecter la règle de l'Octet.

Compte tenu de la différence d'électronégativité entre l'indium et l'oxygène ( $\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{In}} = 1,66$  suivant l'échelle de Pauling [6]), les liaisons In-O sont covalentes avec un caractère ionique partiel proche de 50 %. Suivant les cas, nous adopterons l'une ou l'autre description. Le calcul de la distance In-O à partir des rayons ioniques [7] donne  $0,081 + 0,140 = 0,211$  nm, pour une valeur moyenne mesurée par diffraction de RX de 0,218 nm [2].

### 1.1.3 Bandes d'énergie

Dans un cristal, les fortes interactions entre les orbitales conduisent à l'existence d'une structure de bandes. Dans une approche "chimique" (formalisée par la méthode de calcul dite "des liaisons fortes" ou CLAO, combinaison linéaire des orbitales atomiques) le rapprochement d'un grand nombre d'atomes initialement éloignés lève la dégénérescence des niveaux atomiques (schéma : figure I-5 d'après [8]). Chaque niveau atomique donne naissance à une bande de niveaux d'énergie séparés par des intervalles infimes (et à autant d'états quantiques), sur une largeur de l'ordre de l'eV. Il se forme alors une "Bande de Valence" d'énergie minimum plus faible que celle des niveaux atomiques de départ, et une "Bande de Conduction" d'énergie plus élevée, séparée de la BV par la Bande Interdite (*gap*) de largeur  $E_g$ . La liaison covalente résulte de l'abaissement de l'énergie du système quand les électrons provenant des couches périphériques des atomes occupent la BV. La répulsion électrostatique entre les noyaux ne permet pas un rapprochement plus proche que la distance d'équilibre  $d_0$ .

Les cristaux covalents s'organisent dans l'espace en fonction du recouvrement maximum des orbitales atomiques. Dans les cristaux ioniques, l'attraction purement électrostatique n'est pas directive. L'empilement des ions tend à la compacité maximum [7].

Suivant G.J. Exarhos *et al.* [9], dans les OTC, la BC intrinsèque est constituée principalement de niveaux vides du

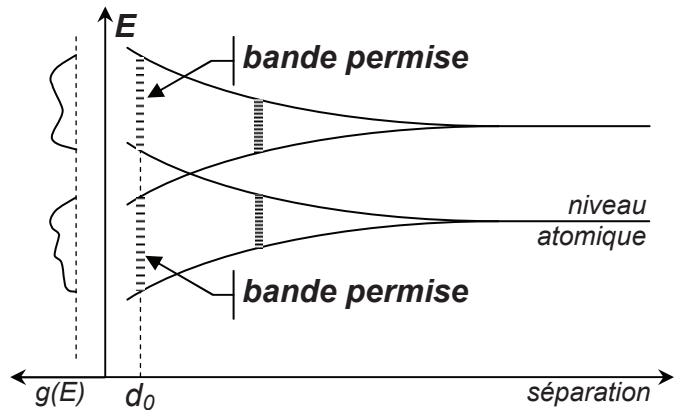


figure I-5 : densité d'états quantiques  $g(E)$  et niveaux d'énergie d'un système pluriatomique en fonction de la distance interatomique  $d$ .  $d = d_0$  à l'équilibre

**Energie**

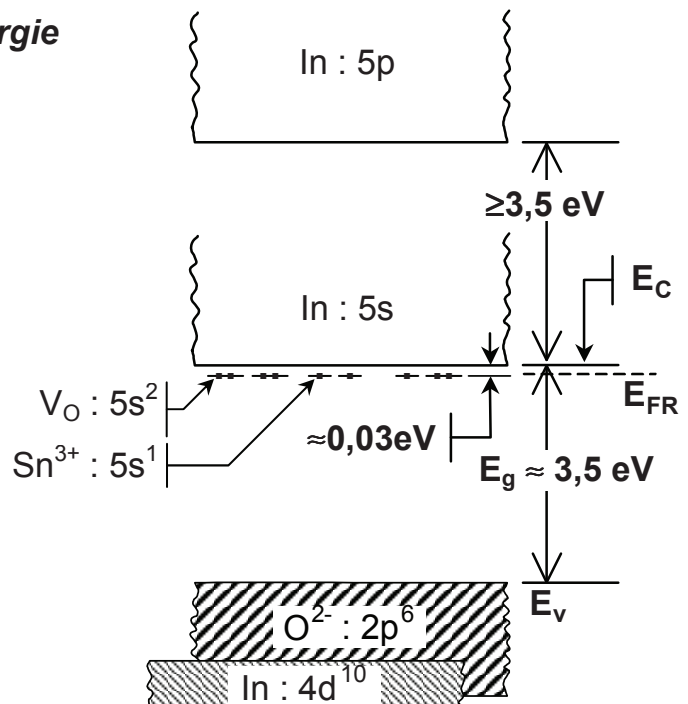


figure I-6 : structure de bandes d'énergie de l'ITO.  $E_{FR}$  : niveau de Fermi des couches riches en oxygène

cation métallique, alors que la BV est constituée de niveaux remplis de l'anion oxygène  $O^{2-}$  [9].

En s'appuyant sur des caractérisations par XPS (spectroscopie de photoémission par RX), J.C.C. Fan et J.B. Goodenough [10] ont proposé pour l'ITO, la structure de bande schématisée *figure I-6*<sup>†</sup>. La BV de  $In_2O_3$  a essentiellement un caractère  $O^{2-} : 2p$  (états liants). La BC provient de  $In : 5s$  (états antiliants).

Cette structure a été confirmée, pour l'essentiel, par des calculs récents de H. Sun *et al.* [4], basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) [11].

A température nulle, quand  $In_2O_3$  est stœchiométrique, la BV est pleine, la BC est vide. A la température ambiante, la concentration  $n$  d'électrons dans la BC, due à l'agitation thermique, est proportionnelle à :  $\exp(-E_g/2k_B T)$  [12]. Avec  $E_g = 3,5$  eV, elle reste extrêmement faible. Par ailleurs, à l'ambiante, la conduction ionique éventuellement due aux ions oxygène est insignifiante [10].  $In_2O_3$  intrinsèque est donc un matériau isolant.

L'absorption d'un photon, d'énergie  $h\nu$  suffisante, permet à un électron de franchir la bande interdite et d'accéder à la BC. Dans le cas de  $In_2O_3$  le *gap* est direct, c'est-à-dire que le passage du maximum de la BV au minimum de la BC se fait avec conservation du vecteur d'onde  $k$ , sans nécessiter l'assistance d'un phonon [13]. La forte valeur de l'énergie nécessaire  $h\nu \geq E_g$  explique pourquoi l'oxyde d'indium est transparent dans le domaine du visible (3,5 eV correspondent à  $\lambda = 354$  nm).

*Nota* : quand la BC est peuplée, nous verrons qu'il conviendra de prendre en compte une valeur  $E_{g-op} > E_g$  (cf. : § II.1.5 et effet Burstein-Moss § V.3.5.1), et que les transitions intra-bande absorberont dans l'IR (§ II.2).

## 1.2 Introduction des porteurs de charge

### 1.2.1 Lacunes

Que ce soit par la technique de dépôt ou par un traitement (de recuit) *ex situ*, les couches d'oxyde d'indium ou d'ITO peuvent perdre une partie de leur oxygène, et devenir sous-stœchiométriques. Considérons une réaction hypothétique de réduction de  $In_2O_3$ , après laquelle l'oxygène perdu par la couche reste atomique ( $\frac{1}{2} O_2$ ).

D'après J.C.C. Fan and J. B. Goodenough [10], dans le cristal, chaque lacune d'oxygène créée est entourée par les orbitales  $In : 5s$  des cations  $In^{3+}$ , stabilisées à partir de la bande  $In : 5s$  par l'absence de liaison covalente avec l'oxygène manquant.

A l'état atomique, l'oxygène perdu n'est entouré que de 6 électrons périphériques, les deux électrons "en excès" de l'ion  $O^{2-}$  restent donc dans la couche. Mais le départ d'un atome du cristal a diminué le nombre d'états quantiques disponibles dans la BV de deux unités (en tenant compte du spin). Elle ne peut plus les accueillir. Ces deux électrons vont donc se placer dans les orbitales atomiques  $In : 5s$  (localisées) qui forment ainsi des états donneurs peu profonds, situés juste en-dessous de la BC (*figure I-6*). La réaction peut s'écrire [14], en utilisant la notation de Kröger-Vink [15] :



<sup>†</sup> La bande référencée " $In:4d^{10}$ " *figures I-6 et I-7* est indiquée comme " $In:3d^{10}$ " dans la publication originale, et dans de nombreuses publications qui s'y réfèrent.



où :  $O_O$  représente un atome d'oxygène situé dans un site "oxygène" du cristal, et  $V_O^{\bullet\bullet}$  une lacune dans un site "oxygène" du cristal (de charge "effective" + 2 par rapport au site occupé normalement). Soulignons que ce mécanisme ne crée aucun "trou" dans la BV.

*Nota* : dans le silicium, une lacune laisse quatre liaisons "pendantes", i.e. 4 orbitales hybrides qui pointent vers le site vacant. Si nous considérons qu'il reste un électron par liaison pendante, en première approximation, leurs énergies, dégénérées 4 fois, se placent au milieu de la bande interdite. (En fait, en prenant en compte le couplage entre les liaisons pendantes, et avec l'environnement, on montre qu'il n'existe qu'un triplet dans la bande interdite, le quatrième niveau est dans la BV [16]).

Avec  $In_2O_3$ , comme les niveaux de départ des atomes liés  $O^{2-} : 2p$  et  $In : 5s$  sont différents, contrairement au cas du silicium, il ne peut pas y avoir d'états dus à des liaisons insatisfaites situés au milieu de la bande interdite. C'est pourquoi l'absorption optique est quasiment nulle dans le visible, et le niveau de lacunes est proche de la B.C.

### 1.2.2 Substitution de l'indium par l'étain

Comme dans le cas bien connu du silicium,  $In_2O_3$  peut être dopé par l'introduction d'atomes donneurs. L'ajout de  $SnO_2$  fournit un ion  $Sn^{4+}$  qui peut entrer en substitution de  $In^{3+}$  et un électron excédentaire qui se place sur un niveau (localisé)  $Sn : 5s$ , situé de nouveau juste en dessous de  $E_c$  (figure I-6) [10]. Notons que : (i) la solubilité de  $SnO_2$  dans  $In_2O_3$  est limitée [3], (ii) seul  $Sn^{IV}$  est détecté dans l'ITO (il n'y a pas de  $Sn^{II}$ ) [3], (iii) il est nécessaire que  $In_2O_3$  soit cristallin pour que la substitution puisse être effective [17], (iiii) dans les meilleurs cas, le nombre de porteurs créés est inférieur à celui des atomes d'étain introduits [3] (cf.: § V.3.4).

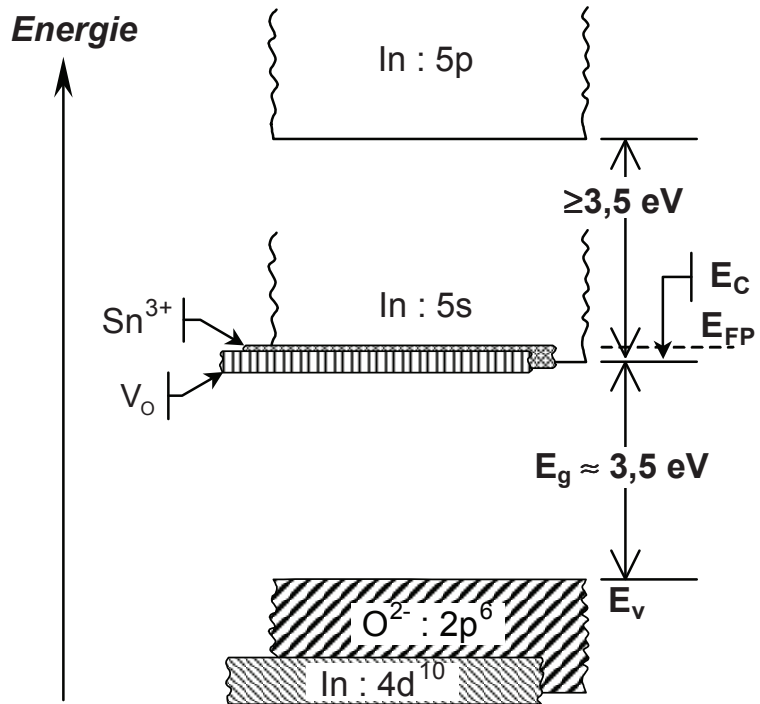


figure I-7 : structure de bandes d'énergie de l'ITO .  $E_{FP}$  : niveau de Fermi des couches pauvres en oxygène

### 1.3 Transition de Mott

Lorsque la concentration en lacunes augmente, et/ou quand le taux de dopage par l'étain augmente, il se forme des bandes d'impuretés à partir des états localisés. Elles recouvrent le niveau  $E_c$  et fusionnent avec la BC (figure I-7, d'après [10]). C'est un exemple de la transition Non-Métal / Métal de Mott [18,19,20]. Cette transition intervient pour une valeur critique de la concentration de porteurs :  $n_c$ , lorsque les sites donneurs sont suffisamment rapprochés [21] (cf.: expériences et discussion au § III.2.6). Le niveau de Fermi  $E_{FP}$  passe dans des états délocalisés, le semi-conducteur, de type N, est dégénéré, et la conduction acquiert un caractère métallique.

Des transitions intra-bande entre les niveaux élémentaires de la BC sont alors possibles. Comme ces niveaux sont très rapprochés, l'énergie des photons absorbés se situe dans l'Infrarouge. Le phénomène est décrit par la théorie de Drude. Nous verrons, au § II.2, que l'absorption optique se déplace vers le visible quand la concentration de porteurs  $n$  augmente. Nos couches s'opacifient quand  $n \gtrsim 5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (figure II-19 et tableau II-6).

#### **1.4 Structure amorphe**

Comme nous le verrons ci-après, il est possible de déposer des couches d' $\text{In}_2\text{O}_3$  ou d'ITO essentiellement amorphes. Bien que les matériaux amorphes ne présentent pas de périodicité, il a été montré qu'ils pouvaient avoir une structure électronique de bandes. C'est ce qui explique la transparence des verres [18]. Le sélénium amorphe (Xérogaphie) et le silicium amorphe (piles solaires) sont des semiconducteurs d'usage courant [22]. L'essentiel des propriétés des semiconducteurs cristallins est conservé.

Par rapport à l'oxyde d'indium dans l'état cristallin, J.R. Bellingham *et al.* [17] notent que le désordre structural n'est responsable que d'une dégradation modérée de la conductivité. G.J. Exarhos et X.-D. Zhou [9] expliquent que, dans  $\text{In}_2\text{O}_3$ , (et dans les OTC en général) le grand rayon ionique du cation  $\text{In}^{3+}$  permet un recouvrement significatif des orbitales  $5s$ , ce qui favorise la conductivité. Le recouvrement des orbitales  $s$ , de symétrie sphérique, qui composent la bande de conduction est peu sensible au désordre d'où, également, la relativement grande conductivité du matériau ITO dans l'état amorphe.

Bien sûr, la transition de Mott a été observée (et théorisée) dans les matériaux amorphes [23]. Par contre, comme nous le confirmerons au *chapitre V*, l'étain est inactif vis-à-vis de la concentration de porteurs  $n$ , tant que le matériau ITO reste amorphe [24].

## **2 Pulvérisation cathodique de l'ITO**

Le matériau ITO peut être déposé par des méthodes variées [1] : par sol-gel, trempé, centrifugation ou *spray*, suivis d'une pyrolyse, par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), évaporation thermique, *ion plating*, ablation laser (PLD), par pulvérisation cathodique, en courant continu (DC) ou en radio-fréquence (RF), ....

La pulvérisation cathodique est la technique la plus courante. Elle est largement utilisée dans l'industrie car elle assure une excellente reproductibilité. Nous avons choisi la pulvérisation cathodique RF pour sa souplesse d'utilisation. Nous présentons ci-dessous les conditions de dépôt de nos couches d'ITO et nous récapitulons les principaux résultats.

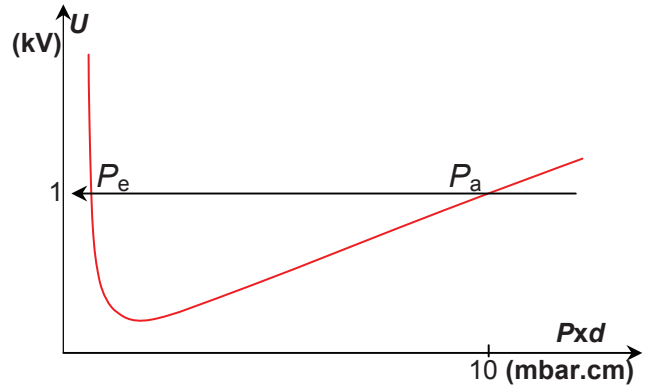
### **2.1 Principe de la pulvérisation cathodique diode RF**

- *Pulvérisation diode à courant continu*

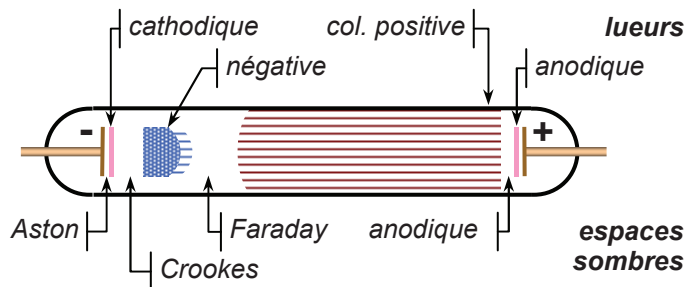
La pulvérisation cathodique (*sputtering*) se produit quand une décharge électrique est provoquée dans un gaz raréfié (Ar). Il se transforme alors en plasma.

Dans une enceinte que l'on pompe, quand une tension est appliquée entre deux électrodes et que la pression diminue, il apparaît une décharge lumineuse, puis elle s'évanouit. Les pressions d'amorçage  $P_a$  et d'extinction  $P_e$  dépendent de la tension  $U$  et de la distance  $d$

entre les électrodes (courbe de Paschen [25], *figure I-8*). Pour chaque gaz, il existe une tension (100 à 500 V) où ces deux pressions se rejoignent, et en dessous de laquelle il ne peut plus y avoir de décharge, quelle que soit la distance entre les électrodes. La couleur de la décharge dépend de la nature du gaz (bleue pour l'argon [26]). La structure lumineuse détaillée d'une telle décharge est décrite dans de nombreux manuels [27,28,29] (*figure I-9*). Dans les conditions usuelles de la pulvérisation cathodique, la décharge (dite "anormale" [27]) couvre toute la cathode [28], la longueur de la "colonne positive" est réduite à zéro [28]. Nous ne mentionnerons ici que la présence des deux principaux espaces sombres (ou encore "gaines", *sheath*) au voisinage de chaque électrode (Crookes, Faraday).

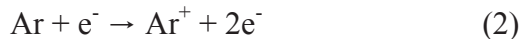


*figure I-8 : allure de la courbe de Paschen*



*figure I-9 : décharge lumineuse, d'après [37]*

Quand les conditions sont réunies ( $P$  de  $6.10^{-3}$  mbar à 0,1 mbar environ, et  $d$  quelques centimètres), un premier électron, accéléré par le champ électrique, entre en collision avec un atome d'argon. S'il a acquis une énergie cinétique suffisante, il peut arracher un second électron en cédant une partie de son énergie (choc inélastique).



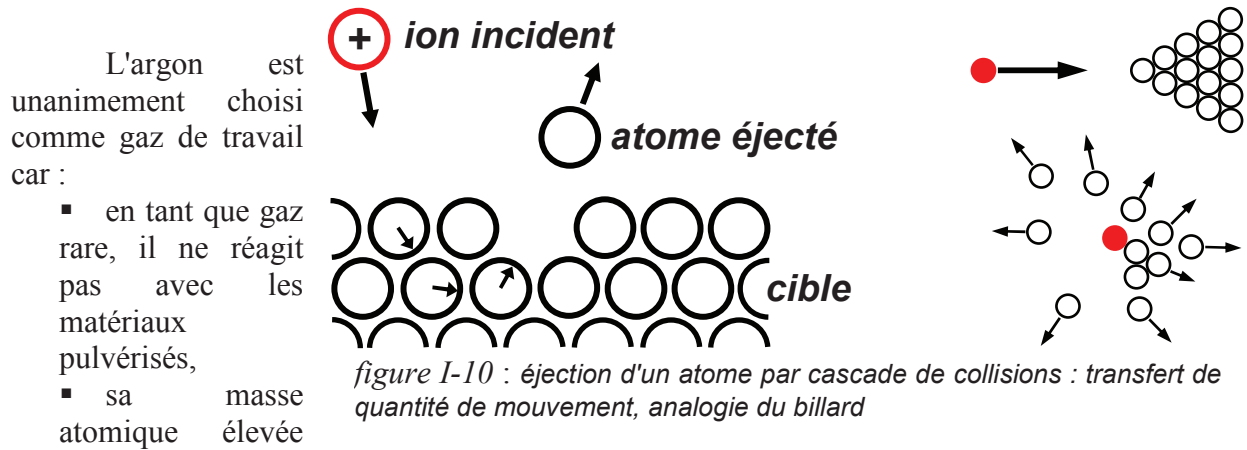
Les deux électrons obtenus sont à nouveau accélérés par le champ, et un processus d'avalanche se développe. Si la pression est trop basse ( $P < P_e$ ), le nombre de collisions est trop faible pour créer ou maintenir la décharge (compte tenu des pertes d'énergie sur les parois et de charges sur les électrodes). Si elle est trop élevée ( $P > P_a$ ), les électrons ne peuvent plus être suffisamment accélérés entre deux chocs pour atteindre l'énergie d'ionisation.

D'autres collisions se produisent encore :

- élastiques (déviations des électrons avec conservation de l'énergie),
- inélastiques, dont certaines donnent des atomes excités, qui se dés excitent par l'émission des photons observés.

L'ensemble des espèces obtenues forme un plasma (dit "froid" car la température des ions y reste faible,  $\leq 700$  K [26,30]). Le taux d'ionisation dans un plasma de pulvérisation cathodique est de l'ordre de  $10^{-4}$  [31]. Comme ce milieu est conducteur, la zone du plasma est essentiellement équipotentielle. C'est dans les espaces sombres, au voisinage des électrodes, que les ions sont accélérés. Sous l'impact des ions, des électrons, et des photons, les électrodes émettent des électrons secondaires qui contribuent à l'entretien de la décharge [28,32].

Le bombardement de la cathode par les ions  $\text{Ar}^+$  provoque l'arrachement (la pulvérisation) d'atomes de sa surface. De nombreuses études se sont intéressées au calcul des rendements de pulvérisation [30,33,34]. Le mécanisme le plus simple, souvent proposé, est le transfert de quantité de mouvement dans une cascade de collisions atomiques [35], schématisé *figure I-10* [32]. Une profondeur d'environ 1 nm est affectée sous la surface [32].



permet un rendement de pulvérisation acceptable. L'énergie des ions incidents sur la cathode dépend de la chute de tension dans l'espace sombre de Crookes, et donc de la puissance de travail. Or, pour une énergie cinétique donnée, la quantité de mouvement d'un ion augmente avec sa masse atomique. Ainsi, dans le mécanisme évoqué, les ions les plus lourds sont les plus efficaces. Le krypton ou le xénon sont encore meilleurs [27,28], mais, compte tenu de sa relative abondance, l'argon représente le meilleur compromis coût / performance.

La cathode est recouverte d'une cible constituée du matériau à déposer (figure I-11). En pulvérisation cathodique, ce dernier vient se condenser sur le substrat, placé à quelques centimètres en regard de la cathode. Nous notons que le dépôt n'est pas directif (figure I-10). C'est grâce à la faible distance anode – cathode que l'essentiel de la matière pulvérisée aboutit sur le substrat.

De par le petit nombre de collisions avec les atomes d'argon rencontrés sur leur parcours, cette faible distance permet également aux atomes éjectés de conserver une partie non négligeable de leur énergie cinétique initiale (largement dispersée, de l'ordre de 10 eV [32]) à leur arrivée sur la couche en formation. Leur énergie résiduelle, et le bombardement de la couche par de nombreuses espèces issues du plasma [36], leur permet de diffuser sur la surface (jusqu'à  $10^5$  fois plus qu'en dépôt par évaporation thermique [32]). Ils peuvent ainsi plus facilement rejoindre un site thermodynamiquement favorisé. Ce phénomène est généralement tenu pour responsable, entre autres, de la meilleure adhérence des couches pulvérisées par rapport aux couches déposées par évaporation thermique.

Quand un matériau pulvérisé (tel qu'un oxyde) est constitué en partie d'un gaz "permanent" (exemple : l'oxygène, température d'ébullition : 90 K), le "coefficient de collage" de ces atomes sur la couche en formation est plus faible, une partie du gaz est perdue au pompage, et la stœchiométrie n'est pas conservée. Mais il est possible, après un étalonnage de débit, de compenser les pertes introduisant dans l'enceinte le gaz (l'oxygène) qui manque (figure I-11). Il est même courant de déposer ainsi de l'ITO (par exemple) à partir d'une cible d'alliage In + Sn, en pulvérisation dite "réactive" [32,36].

#### • Pulvérisation diode R.F.

Malheureusement, en courant continu, si la cible est isolante, l'accumulation de charges positives à sa surface repousse les ions  $\text{Ar}^+$  et le processus s'arrête. La polarisation par une source radiofréquence permet de résoudre ce problème. De par leur faible inertie, les électrons suivent quasi-instantanément les variations du champ électrique. Les ions  $\text{Ar}^+$  sont



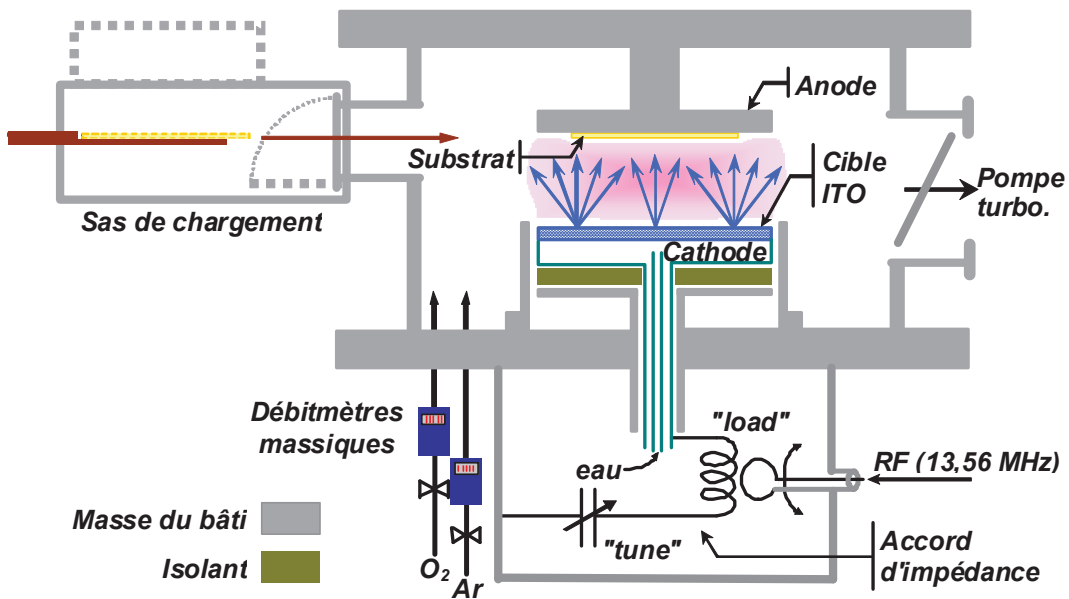
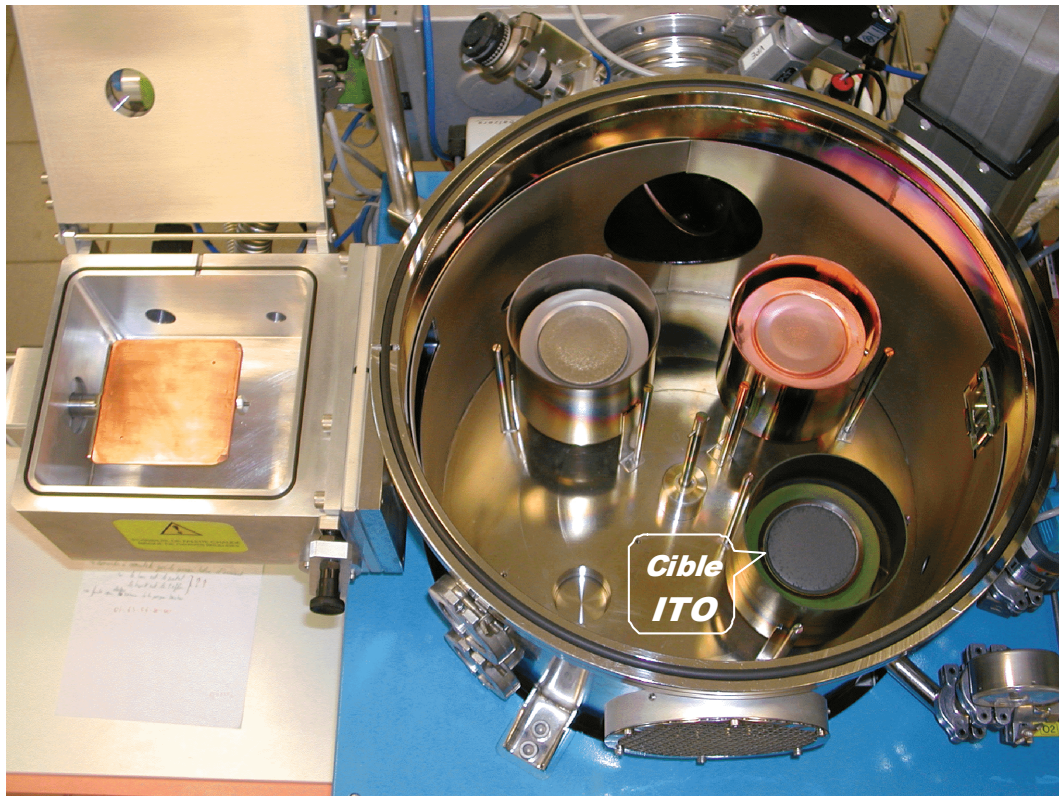


figure I-11 : Bâti de pulvérisation cathodique Plassys, photo de l'enceinte ouverte et schéma de principe

accélérés plus lentement, et à la fréquence de travail, leur retard fait qu'ils arrivent en moins grande quantité sur la masse ou sur l'une ou l'autre électrode avant la fin de l'alternance. La cible étant isolante, il n'y a pas de courant continu qui permette de compenser cet écart. L'excès de charges positives dans le plasma fait qu'il est toujours à un potentiel moyen  $U_p$  positif par rapport à ce qui l'entoure. L'augmentation de la durée de l'alternance positive du potentiel du plasma permet d'équilibrer les flux de charges (figure I-12). Ce qui équivaut à superposer une tension continue négative (par rapport au plasma)  $U_e = -U_p$  à la tension alternative des électrodes.

A ce stade, si le dispositif est symétrique, les deux électrodes sont équivalentes. La chute de potentiel  $U_e$  entre le plasma et chaque électrode ainsi que les épaisseurs  $d_{zs}$  des zones sombres sont les mêmes. Les densités de courant ionique  $j^+$  et électronique  $j^-$  sont donc égales. Si la surface  $A_2$  de l'une des électrodes est plus grande que l'autre  $A_1$ , les paramètres doivent s'ajuster de nouveau pour respecter la condition de courant continu nul. Des modèles fournissent une relation [37] :

$$\frac{U_1}{U_2} = \left( \frac{A_2}{A_1} \right)^x \quad (3)$$

avec  $x = 3$  ou  $4$ . Expérimentalement J.W. Coburn et E. Kay ont trouvé  $x \approx 1$  [38]. Le potentiel moyen  $U_1$  de la petite électrode est plus négatif, elle devient la cathode. Le moyen le plus simple d'assurer la dissymétrie des surfaces est de relier l'anode à la masse du bâti (figure I-11). La différence des potentiels moyens qui s'établit entre anode et cathode est directement mesurable, elle est souvent assimilée au potentiel "d'autopolarisation"  $U_1$  (figure I-13).

Nous citerons brièvement deux techniques complémentaires que nous n'avons pas utilisées dans ce travail : le magnétron et le *bias* :

En plaçant un fort aimant permanent sous la cathode (magnétron), le champ magnétique augmente la longueur de la trajectoire des électrons (force de Lorentz) et, à pression égale, il multiplie la probabilité de collision. Le plasma se trouve enrichi en ions  $Ar^+$ , la pression minimum de travail est abaissée (vers  $2.10^{-3}$  mbar); le rendement de pulvérisation et la vitesse de dépôt augmentent.

La pulvérisation *bias* consiste à appliquer une polarisation continue ( $\approx -50$  V) entre l'anode porte-substrat et la masse. Le substrat est alors soumis à un faible bombardement d'ions  $Ar^+$ . Cette technique est parfois utilisée pour modifier les propriétés et la répartition des couches déposées.

## 2.2 Pulvérisation cathodique de l'ITO à température ambiante

La figure I-11 présente le bâti de pulvérisation cathodique diode RF [39] utilisé au laboratoire pour notre étude. L'alimentation électrique à 13,56 MHz (fréquence industrielle allouée) se fait par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance automatique (impédance caractéristique du générateur et des câbles :  $50 \Omega$ ). La boucle d'alimentation comporte un condensateur en série, de sorte que, même si la cible n'est pas isolante, il ne s'écoule aucun courant continu. Ce dispositif permet donc de traiter de la même manière des cibles isolantes ou conductrices.

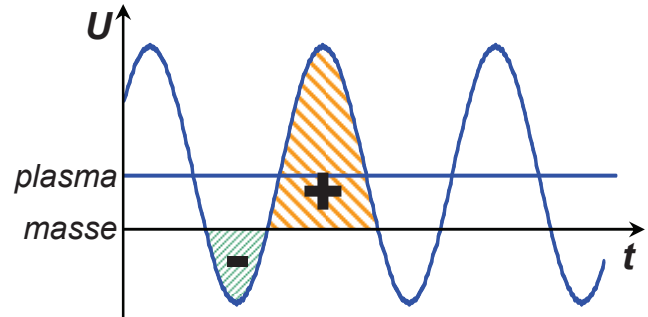


figure I-12 : décalage du potentiel du plasma

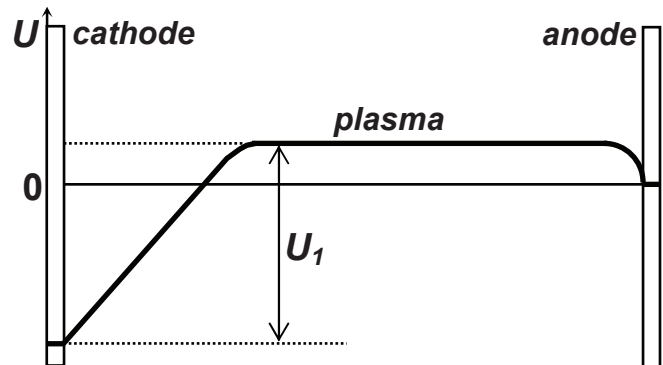


figure I-13 : potentiels moyens en pulvérisation cathodique

La cible [40] est une céramique d'ITO de diamètre 76,2 mm, et de composition (en masse) :  $\text{In}_2\text{O}_3$  90%,  $\text{SnO}_2$  10%, pureté : 99,999 %, densité : environ 90 % de la densité théorique. Les couches d'ITO utilisées pour notre étude ont été déposées sur des substrats en verre Corning 1737, de format :  $50,8 \times 50,8 \times 0,7 \text{ mm}^3$ . La distance cible-substrat a été fixée à  $d = 78 \text{ mm}$ .

Le pompage secondaire est assuré par une pompe turbomoléculaire. Le vide limite obtenu est meilleur que  $2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ . Le débit d'argon et la pression de travail sont régulés par un débitmètre massique (*mass flow controller*) et par l'étranglement du puits de pompage. Un second débitmètre permet d'introduire un débit contrôlé d'oxygène, dilué dans de l'argon pour un réglage plus fin. Le bâti comporte un sas d'introduction des substrats qui permet de limiter les temps de pompage. La possibilité d'ajouter jusqu'à trois cibles supplémentaires permet de réaliser des multicouches sans rupture du vide.

Classiquement, l'ITO commercial est également déposé par pulvérisation cathodique. Pour obtenir une structure polycristalline et activer l'étain comme dopant, un passage en température est considéré nécessaire, soit *in situ* en chauffant le substrat pendant le dépôt, soit *ex situ* par recuit [41] (voir le *chapitre V*). Nous avons souhaité explorer les possibilités d'un dépôt à basse température plus adapté à des supports sensibles. Nous n'avons donc pas utilisé la chauffeuse prévue dans le bâti, au dos du porte-substrat. Qui plus est, dans les conditions optimisées (cf. § I.3.3), les températures du substrat et du porte substrat massif en cuivre (*figure I-11*) restent égales à l'ambiante au moment du déchargement.

### 2.3 ITO optimisé par pulvérisation douce

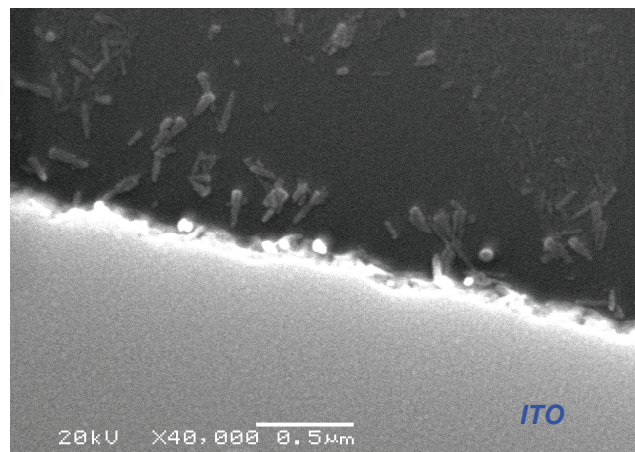
Au sein de notre laboratoire, l'optimisation des conditions de pulvérisation cathodique de l'ITO à température ambiante a fait l'objet, en particulier, des travaux de T. Le Guillerm, par la méthode Taguchi [42,43], puis de S. Vigneron [1]. Les critères retenus étaient la résistance par carré  $R_s$  des couches (ou la conductance par carré  $G_s = 1/R_s$ , cf. § III.1.2.2) et leur transparence optique dans le visible. Il en est résulté les paramètres suivants :

- rapport du débit d'oxygène (pur) au débit d'argon : 0,051 %. La pression partielle d'oxygène (*i.e.* son débit) est un paramètre critique (cf. § III.2.2) ;
- pression de travail globale :  $P = 0,012 \text{ mbar}$  ;
- puissance RF : 36 W, soit  $0,8 \text{ W.cm}^{-2}$  appliqués à la cible (puissance réfléchie  $< 1 \text{ W}$ ) ;
- vitesse de dépôt :  $0,8 \text{ nm.mn}^{-1}$ , épaisseur totale :  $d_{\text{ito}} = 180 \text{ à } 200 \text{ nm}$ .

Les caractérisations de ces couches sont traitées aux *chapitres II* et *III*. Les propriétés de nos couches optimisées sont comparables à celles des couches commerciales.

Paradoxalement, alors que pour un ITO "classique", la structure la mieux cristallisée possible est recherchée (pour activer l'étain), il est apparu que nos meilleures couches à température ambiante étaient quasi-totalement amorphes. Les autres sont constituées d'une dispersion de cristallites d'ITO dans une matrice amorphe (*figure I-14*). Nous proposerons une interprétation de leurs propriétés au *chapitre III*.

Un examen attentif des conditions de



*figure I-14 : ITO 50,  $d_{\text{ito}} = 210 \text{ nm}$   $R_s = 55 \Omega/\square$ , après gravure chimique, cristallites non gravées*

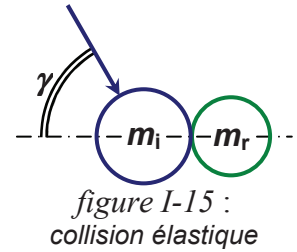


pulvérisation cathodique nous permet de comprendre comment nos couches optimisées deviennent amorphes.

Nous avons déjà noté l'importance de la mobilité des espèces à leur arrivée sur la couche en formation. Sans elle, les atomes se placent de manière aléatoire, ce qui conduit à la formation d'une couche amorphe. Dans le cas de l'ITO déposé à température ambiante, cette mobilité provient de l'énergie résiduelle des atomes pulvérisés (In, Sn, O), mais aussi du bombardement de la couche par des neutres rapides et par des ions  $O_2^-$  [44,45,46]. Les neutres rapides sont des ions  $Ar^+$  réfléchis sur la cathode qui y ont perdu leur charge ; les ions  $O_2^-$  proviennent également de la cathode [36]. Toutes ces espèces perdent de l'énergie dans les collisions sur leur trajet.

Considérons une collision élastique entre deux particules de masses  $m_i$  et  $m_r$ . La particule de masse  $m_r$  est supposée immobile avant la collision, la particule  $m_i$  arrive d'une direction faisant un angle  $\gamma$  avec la ligne des centres au moment de la collision (figure I-15). L'énergie cédée par la particule  $m_i$  à la particule  $m_r$  est donnée par [47] :

$$\frac{E_r}{E_i} = \frac{4m_i m_r}{(m_i + m_r)^2} \cos^2 \gamma \quad (4)$$



En notant que la valeur moyenne de  $\cos^2 \gamma$  est  $1/2$ , nous trouvons par exemple  $E_r/E_i = 0,5$  pour deux atomes identiques, ou encore  $E_r/E_i = 0,38$  pour un atome d'indium et un atome d'argon. Si  $m_r$  est de l'argon, et si la particule  $m_i$  avait initialement une énergie de 10 eV,  $m_i$  sera complètement thermalisée ( $E_i \approx 0,03$  eV) après 12 collisions pour de l'argon, après 8 pour de l'indium.

tableau I-2 : exemples de paramètres de pulvérisation du matériau ITO relevés dans la littérature

Auteurs	P de travail ( $10^{-3}$ mbar)		Libre parcours moy. $l_m$ (cm) /Ar		d cible - substr. (cm)	Rapport $d/l_m$	
I. Baía <i>et al.</i> [48]	7,0	30	1,5	0,36			
M. Bender <i>et al.</i> [44]	2,0	4,0	5,3	2,7			
S. Bhagwat <i>et al.</i> [49]	2,0	6,0	5,3	1,8	4	0,8	2,3
C.G. Choi <i>et al.</i> [50]	5,0	7,0	2,1	1,5	6	2,8	3,9
T.C. Gorjanc <i>et al.</i> [51]		9,5		1,1	5		4,5
A.K. Kulkarni <i>et al.</i> [52]		27		0,40	5		12,5
C.V.R. Kumar <i>et al.</i> [53]		6,7		1,6	2 - 8	1,3	5,0
L.-J. Meng <i>et al.</i> [45]					5 - 10		
D. Mergel <i>et al.</i> [54]	3,0	7,0	3,6	1,5	4	1,1	2,6
R. Mientus <i>et al.</i> [55]	3,0	34	3,5	0,31	6	1,7	19,1
C. Ow-Yang <i>et al.</i> [56]		20		0,53			
Y. Shigesato <i>et al.</i> [57]		7,0		1,5	10		6,6
Ch. Sujatha <i>et al.</i> [58]	1,0		10,7		11,5	1,1	
P. Thilakan <i>et al.</i> [59]		20		0,53	5		9,4
W.-F. Wu <i>et al.</i> [60]		8,7		1,2	5		4,1
W.-F. Wu <i>et al.</i> [14]		10		1,1	6		5,6
H. Wulff <i>et al.</i> [61]		5,6		1,9	6		3,2
Z. Yang <i>et al.</i> [62]		10		1,1	4		3,8
Z. Yang <i>et al.</i> [63]	5,0	40	2,1	0,27	4	1,9	15,0
D.J. You <i>et al.</i> [64]		6,7		1,6			
K. Yukihiro <i>et al.</i> [65]	2,7	13	4,0	0,82			
S. Vigneron [1]		12		0,89	7,8		8,8



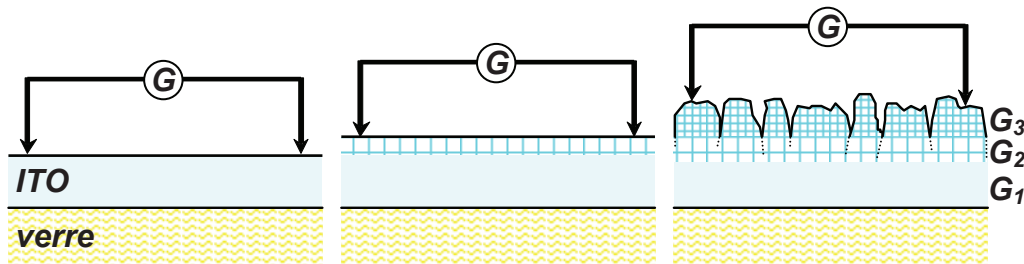
Le nombre de collisions est proportionnel à la distance  $d$  cathode-anode, et inversement proportionnel au libre parcours moyen  $l_m$  de chaque espèce dans l'argon.  $l_m$  est lui-même inversement proportionnel à la pression de travail. A titre d'exemples,  $l_m$  de l'argon gazeux à  $P = 1,33.10^{-3}$  mbar est de 8 cm [47], il est d'environ 0,3 cm pour du cuivre pulvérisé avec une puissance RF = 0,8 W.cm<sup>-2</sup> sous  $P = 100.10^{-3}$  mbar d'argon [30].

Ainsi, plus la distance  $d$  sera grande et plus la pression  $P$  sera élevée, moins les particules incidentes sur la couche seront énergétiques. Dans le *tableau I-2*, nous comparons le rapport  $d/l_m$  dans nos conditions optimisées, et dans les conditions de pulvérisation d'ITO utilisées par quelques auteurs. Notre rapport est parmi les plus élevés. D'autre part, la densité de puissance appliquée à notre cible (0,8 W.cm<sup>-2</sup>) est faible (d'où une faible tension d'auto-polarisation, et une faible vitesse de dépôt). Du point de vue de l'énergie des particules incidentes sur la couche, nous pouvons donc qualifier nos conditions optimisées de particulièrement douces, ce qui n'autorise qu'une mobilité réduite aux adatoms, adsorbés sur la couche pendant sa croissance.

Notons toutefois que la pression partielle d'oxygène pendant le dépôt a également une influence déterminante sur la cristallisation des couches. Malgré des conditions de pulvérisation "douces" nous obtenons une cristallisation notable dès que le débit d'oxygène est inférieur ou supérieur à l'optimum [1] (*chapitre III*).

## 2.4 Action de la vapeur d'eau

Cependant, il a été observé [1], après dépôt dans une enceinte bien dégazée, et sans changer les conditions optimisées, qu'à partir d'une épaisseur  $d_{ito}$  supérieure à 200 nm environ, les couches deviennent polycristallines (telles que caractérisées par diffraction de rayons X, cf. § II-3). La croissance devient colonnaire (*figure IV-26*). Leur structure n'est plus homogène en épaisseur : amorphe au voisinage du substrat [66,67], et polycristalline vers la surface (*figure I-16*). Une rugosité de surface devient apparente par observation au microscope électronique. Au § V-3.2.4, à propos du recuit, nous reviendrons sur la cristallisation à partir de la partie supérieure de la couche.



*figure I-16 : nucléation et croissance colonnaire des films d'ITO épais, conductance de la couche  $G = G_1 + G_2 + G_3$  ; en haut des colonnes  $G_3 = 0$*

Du point de vue électrique, la conductance par carré  $G_s$  plafonne (*figure I-17*). La présence de cristallites dans la partie supérieure de la couche commence à dégrader la conductance (cf. § III-2.3). Toute épaisseur supplémentaire d'ITO ne contribue pas, ou contribue peu, à la conductance totale [49]. A la limite, il n'y a plus contact électrique entre le haut des colonnes (*figure I-16*). Il est impossible d'obtenir de manière reproductible mieux que  $G_s = 35$  à 50 mS/□, avec nos conditions standard de dépôt.

En établissant une pression partielle d'eau pendant le dépôt, des expériences, auxquelles j'ai participé, ont permis d'obtenir des couches épaisses d'ITO essentiellement

amorphes [1]. Nos couches plus épaisses ne présentent alors qu'une faible rugosité, restent transparentes dans le visible, et leur conductance par carré  $G_s$  atteint 100 mS/□ (figure I-17).

Pour nous affranchir des problèmes inévitables de condensation de la vapeur d'eau dans une ligne de gaz humide [68], nous avons introduit la vapeur d'eau directement dans l'enceinte, en y déposant 25 à 50 mg de zéolithes [69] préalablement saturées en eau. En présence de zéolithes, l'introduction d'argon et d'oxygène était initialisée après un pompage jusqu'à  $1.10^{-6}$  mbar. Quelques 10 s après la fin du procédé, à l'arrêt du débit de gaz, la pression revenait à  $5.10^{-7}$  mbar. La pression partielle de vapeur d'eau était donc comprise entre ces deux valeurs pendant les quatre heures de dépôt proprement dit.

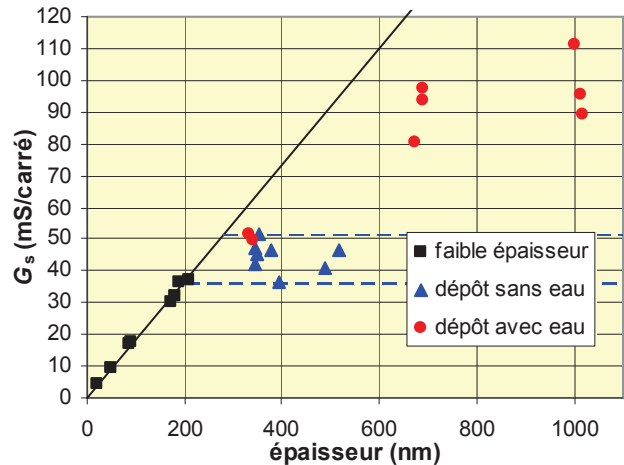


figure I-17 : conductance par carré en fonction de l'épaisseur du film d'ITO

La théorie cinétique des gaz nous enseigne que le flux  $Z$  de molécules d'un gaz qui arrivent sur une surface est donné par [70] :

$$Z = P \cdot \left( \frac{N_A}{2\pi \cdot k_B M \cdot T} \right)^{1/2} \quad (5)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $M$  la masse molaire du gaz.

Pour de l'eau à la pression partielle de  $10^{-6}$  mbar,  $Z = 3,6.10^{14}$  molécules.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. C'est environ 8 fois plus que le flux d'atomes d'indium, à la faible vitesse de dépôt de nos conditions optimisées [47]. Dans nos conditions de pulvérisation douces, l'eau, gaz condensable, n'est pas rapidement délogée de la surface de la couche. Nous verrons en outre au chapitre VI que les surfaces d'ITO s'hydratent fortement à l'air ambiant. Il n'est donc pas surprenant de constater ici une interférence importante de l'eau avec la croissance de la couche.

D'autres expérimentateurs ont obtenu des films d'ITO de bonne qualité, par d'autres méthodes de pulvérisation cathodique, associées à une présence d'eau volontaire :

- à partir d'une cible céramique, par pulvérisation cathodique DC magnétron, avec une pression partielle d'eau de  $2,7.10^{-5}$  mbar [71], ou  $8,7.10^{-5}$  mbar [72].
- à partir d'une cible d'alliage métallique In + Sn, par pulvérisation cathodique dans une atmosphère d'eau pure, en RF diode [73], ou en DC magnétron [74,75,76].

Pour expliquer la structure amorphe, M. Ando *et al.* [72] avancent que la fixation, sur les lacunes de l'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de groupes hydroxyles -OH (cf. chapitre VI) générés dans le plasma à partir de l'eau, bloquerait la reconstruction des liaisons In-O pendant la croissance de la couche.

Mais, à notre connaissance, hors de notre laboratoire, aucun auteur n'a proposé de synthétiser des couches minces d'oxyde d'indium ou d'ITO par pulvérisation cathodique RF diode, à partir d'une cible céramique, en présence d'une pression partielle d'eau.

## 2.5 Développement d'OTC amorphes

L'étude des propriétés de nos couches d'ITO optimisées montrera tout l'intérêt de ce matériau (et de l'oxyde d'indium) amorphe. A coté des études visant à améliorer les

performances des OTC cristallins, nous pensons qu'une autre voie est praticable, en déposant des couches plus épaisses totalement amorphes :

Au *chapitre II*, nous montrerons que l'absorbance visible du matériau ITO reste très faible (tant que la "fréquence plasma"  $\omega_p$  reste dans l'infrarouge, *i.e.* tant que  $n$  reste  $\lesssim 5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Jusqu'à des épaisseurs élevées, la transparence des couches est moins dégradée par l'absorbance que par les phénomènes inévitables d'interférences. Logiquement cette remarque conduirait à augmenter leur épaisseur pour augmenter la conductance par carré  $G_s$ . D'où une recherche des moyens de retarder la cristallisation qui intervient pendant la croissance de la couche.

L'introduction de vapeur d'eau pendant la pulvérisation cathodique (§ 3.4) a été une première réponse. Nous suggérons que des substitutions isoélectriques à l'indium (Al, Ga, Tl), ou des substitutions compensées (Zn, Cd + Sn), pourraient avoir un effet semblable à cause des différences de rayons atomiques avec l'indium. D'après A.J. Freeman *et al.* [77], des matériaux de ce type, avec des taux de substitution importants, ont déjà été synthétisés sous forme de céramique, et de quelques couches minces. Leurs propriétés électriques semblent encore faibles ( $\sigma \lesssim 3.10^3 \text{ S.cm}^{-1}$ ), mais les couches testées étaient polycristallines. Il a été noté [77,78] que les couches de ces matériaux composés étaient en général moins cristallisées que les matériaux massifs correspondants, et que les tentatives pour accroître leur cristallinité s'accompagnaient d'une diminution de la conductivité. En les utilisant comme cible dans une pulvérisation cathodique "douce", nous pourrions donc espérer obtenir des couches amorphes, plus épaisses (donc bonnes conductrices) et plus stables en température.

## **Bibliographie du chapitre I**

- <sup>1</sup> S. Vigneron, *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain par pulvérisation cathodique à température ambiante*, thèse de l'Université de Rennes 1, (2005).
- <sup>2</sup> M. Marezio, *Refinement of the Crystal Structure of  $\text{In}_2\text{O}_3$  at two Wavelengths*, Acta Cryst., **20**, (1966), pp. 723-728.
- <sup>3</sup> N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, J. Jové and T. Roisnel, *Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$* , Journal of Solid State Chemistry, **135**, 1, (1998), pp. 104-148.
- <sup>4</sup> H. Sun, W. Fan, Y. Li, X. Cheng, P. Li and X. Zhao, *Origin of the visible photocatalytic activity of N-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  : a quantum mechanical study*, J. Phys. Chem. C, **114**, 7, (2010), pp. 3028-3036.
- <sup>5</sup> Cf. par ex. : M. Van Meerssche et J. Feneau-Dupont, *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, Université de Louvain, Peeters, Leuven, 3<sup>ème</sup> ed., (1984).
- <sup>6</sup> Valeurs du tableau périodique Sargent-Welch, (1995).
- <sup>7</sup> C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris, 7<sup>ème</sup> ed. (1998), ch. 3.
- <sup>8</sup> B. Sapoval, Cl. Hermann, *Physique des semiconducteurs*, collection X-Ellipses, ed. Marketing, Paris (1990), ch.1 et 2.
- <sup>9</sup> G.J. Exarhos and X.-D. Zhou, *Discovery-based design of transparent conducting oxide films*, Thin Solid Films, **515**, 18, (2007), pp. 7025-7052.
- <sup>10</sup> J.C.C. Fan and J. B. Goodenough, *X-ray photoemission studies of Sn-doped indium oxide films*, J. Appl. Phys., **48**, 8, (1977), pp. 3524-3531.
- <sup>11</sup> Article Wikipédia, *Théorie de la fonctionnelle de la densité*, [http://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie\\_de\\_la\\_fonctionnelle\\_de\\_la\\_densit%C3%A9](http://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_de_la_fonctionnelle_de_la_densit%C3%A9), mise à jour : 10/08 (2010), 17 p.
- <sup>12</sup> C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris, 7<sup>ème</sup> ed., (1998), ch. 8.
- <sup>13</sup> H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Masson, Paris, 4<sup>ème</sup> ed., (1998), ch. 1.
- <sup>14</sup> W.-F. Wu and B.-S. Chiou, *Effect of oxygen concentration in the sputtering ambient on the microstructure, electrical and optical properties of radio-frequency magnetron sputtered indium tin oxide films*, Semicond. Sci. Technol., **11**, 2, (1996), pp. 196-202.
- <sup>15</sup> A. Casalot, A. Durupthy, *Chimie inorganique*, Hachette Supérieur, Paris, 3<sup>ème</sup> ed., (1996), ch. 25.
- <sup>16</sup> M. Brousseau, *Les défauts ponctuels dans les semiconducteurs*, Les éditions de physique, Paris, (1988), ch. IV.
- <sup>17</sup> J.R. Belligham, W.A. Phillips and C.J. Adkins, *Electrical and optical properties of amorphous indium oxide*, J. Phys.: Condens. Matter, **2**, 28, (1990), pp. 6207-6221.
- <sup>18</sup> Sir N.F. Mott, *Les électrons dans les verres*, La Recherche, **9**, 93, (1978), pp. 846-853.
- <sup>19</sup> Sir N.F. Mott, *Electrons in glass*, Nobel lecture, Rev. Mod. Phys., **50**, 2, (1978), pp. 203-208.
- <sup>20</sup> P.P. Edwards and M.J. Sienko, *Universality aspects of the metal-nonmetal transition in condensed media*, Phys. Rev. B, **17**, 6, (1978), pp.2575-2581.
- <sup>21</sup> I. Hamberg, C.G. Granqvist, *Evaporated Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films : basic optical properties and applications to energy-efficient windows*, J. Appl. Phys., **60**, 11, (1986), pp. R123-R159.
- <sup>22</sup> J. Tauc, *Optical properties of amorphous semiconductors and solar cells*, dans P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 2<sup>ème</sup> ed., (1999), appendix pp. 550-552.
- <sup>23</sup> D. Jana and J. Fort, *A simple scaling approach to Mott conductivity*, Physica B, **344**, (2004), pp. 62-65.
- <sup>24</sup> Y. Shigesato and D.C. Paine, *Study of the effect of Sn doping on the electronic transport properties of thin film indium oxide*, Appl. Phys. Lett., **62**, 11, (1993), pp. 1268-1270.
- <sup>25</sup> F. Paschen, *Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff and Kohlensäure bei verschiedenen Drücken erforderliche Potentialdifferenz (Sur la différence de potentiel nécessaire à la formation d'arc électrique dans de l'air, de l'hydrogène et du gaz carbonique sous différentes pressions)*, Annalen der Physik, **273**, 5, (1889), pp.69-96.
- <sup>26</sup> Cl. Boucher, *Cours de physique des plasmas*, [http://claudio.emt.inrs.ca/cours/cours\\_plasma/docs/Chap\\_00/Chap\\_00.pdf](http://claudio.emt.inrs.ca/cours/cours_plasma/docs/Chap_00/Chap_00.pdf)
- <sup>27</sup> R.W. Berry, P.M. Hall and M.T. Harris (Bell Labs), *Thin Film Technology*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, (1968), ch. 4.
- <sup>28</sup> B. Chapman, *Glow discharge processes, sputtering and plasma etching*, John Wiley and Sons, New York (1980), ch. 4.
- <sup>29</sup> Cl. Boucher, *Cours de physique des plasmas*, [http://claudio.emt.inrs.ca/cours/cours\\_plasma/docs/Chap\\_07/Chap\\_07.pdf](http://claudio.emt.inrs.ca/cours/cours_plasma/docs/Chap_07/Chap_07.pdf)

- <sup>30</sup> M.L. Escrivão, P.J.S. Pereira, J.L. Ferreira, M.R. Teixeira and M.J.P. Maneira, *Argon temperature and density versus the input power in a high pressure planar magnetron discharge*, Vacuum, **64**, 3-4, (2002), pp. 367-371.
- <sup>31</sup> B. Chapman, *Glow discharge processes, sputtering and plasma etching*, John Wiley and Sons, New York (1980), ch. 3.
- <sup>32</sup> A. Richardt et A.-M. Durand, *Le vide, les couches minces, les couches dures*, éditions In Fine, Paris (1994), ch. B-5.
- <sup>33</sup> E.B. Henschke, *New collision theory of cathode sputtering of metals at low ion energies*, Phys. Rev., **106**, 4, (1957), pp. 737-753.
- <sup>34</sup> P. Sigmund, *Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets*, Phys. Rev., **184**, 2, (1969), pp. 383-416.
- <sup>35</sup> F. Stark, *Zur Theorie der Zerstäubung durch Atomstrahlen, (On the theory of sputtering by atomic rays)*, Z. Electrochem., **15**, (1909), pp. 509-512.
- <sup>36</sup> B. Chapman, *Glow discharge processes, sputtering and plasma etching*, John Wiley and Sons, New York (1980), ch. 6.
- <sup>37</sup> B. Chapman, *Glow discharge processes, sputtering and plasma etching*, John Wiley and Sons, New York (1980), ch. 4 & 5.
- <sup>38</sup> J. W. Coburn and E. Kay, *Positive ion bombardment of substrates in rf diode glow discharge sputtering*, J. Appl. Phys., **43**, 12, (1972), pp. 4965- 4971.
- <sup>39</sup> Bâti de pulvérisation cathodique, modèle MP 450 S, Plassys s.a., 14, rue de la Gare, 91630 Marolles en Hurepoix.
- <sup>40</sup> Fournisseur de la cible d'ITO : Sté Cerac, représentée par : Neyco s.a., 84, rue de Levis 75017 Paris.
- <sup>41</sup> N. Outaleb, *Etude et réalisations technologiques de lignes microruban en silicium polycristalin et en oxyde d'indium dope à l'étain et d'antennes planaires transparentes*, thèse de l'Université de Rennes 1, (1999).
- <sup>42</sup> T. Le Guillerm, *Elaboration par pulvérisation de films d'oxydes conducteurs transparents pour application antennes; optimisation par la méthode Taguchi*, rapport de stage de DEA Electronique, Université de Rennes 1, (2001).
- <sup>43</sup> T. Le Guillerm, S. Vigneron, X. Castel, G. Legeay et J. Pinel, *Elaboration in-situ de couches minces d'ITO par pulvérisation cathodique à température ambiante*, actes des 7<sup>èmes</sup> Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, Toulouse, 20-22 mars, (2002), pp. 335-338.
- <sup>44</sup> M. Bender, J. Trube and J. Stollenwerk, *Deposition of transparent and conducting indium-tin-oxide films by the r.f. superimposed DC sputtering technology*, Thin Solid Films, **354**, 1-2, (1999), pp. 100-105.
- <sup>45</sup> Li-Jian Meng, M.P. dos Santos, *Influence of the target-substrate distance on properties of indium tin oxide films prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering*, Journal of vacuum science and technology A, **18**, 4, (2000), pp. 1668-1671.
- <sup>46</sup> P.F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reilly and Z.G. Li, *Low-stress indium-tin-oxide thin films rf magnetron sputtered on polyester substrates*, Appl. Phys. Let., **81**, 10, (2002), pp.1800-1802.
- <sup>47</sup> B. Chapman, *Glow discharge processes, sputtering and plasma etching*, John Wiley and Sons, New York (1980), ch. 1.
- <sup>48</sup> I. Baía, B. Fernandes, P. Nunes, M. Quintela and R. Martins, *Influence of the process parameters on structural and electrical properties of r.f. magnetron sputtering ITO films*, Thin Solid Films, **383**, 1-2, (2001), pp. 244-247, et: I. Baía, B. Fernandes, P. Nunes, A. Cabrita, M. Quintela and R. Martins, *Correlation between the process parameters, the texture and the electrical properties of r.f. magnetron sputtering ITO films*, Proceedings of 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, may, (2000), pp. 210-213.
- <sup>49</sup> S. Bhagwat and R.P. Howson, *Use of the magnetron-sputtering technique for the control of the properties of indium tin oxide thin films*, Surface and Coatings Technology, **111**, 2-3, (1999), pp. 163-171.
- <sup>50</sup> Ch. Gi Choi, K. No, W.-Jae Lee, Ho-Gi Kim, S. Ok Jung, W. Jong Lee, W. S. Kim, Se J. Kim and Ch. Yoon, *Effects of oxygen partial pressure on the microstructure and electrical properties of indium tin oxide film prepared by d.c. magnetron sputtering*, Thin Solid Films, **258**, 1-2, (1995), pp. 274-278.
- <sup>51</sup> T.C. Gorjanc, D. Leong, C. Py and D. Roth, *Room temperature deposition of ITO using r.f. magnetron sputtering*, Thin Solid Films, **413**, 1-2, (2002), pp. 181-185.
- <sup>52</sup> A.K. Kulkarni, K.H. Schulz, T.S. Lim and M. Khan, *Dependence of the sheet resistance of indium-tin-oxide thin films on grain size and orientation determined from X-ray diffraction techniques*, Thin Solid Films, **345**, 2, (1999), pp. 273-277.
- <sup>53</sup> C.V.R. Kumar and A. Mansingh, *Effect of target-substrate distance on the growth and properties of rf-sputtered indium tin oxide films*, J. Appl. Phys., **65**, 3, (1989), pp. 1270-1280.
- <sup>54</sup> D. Mergel, W. Stass, G. Ehl and D. Barthel, *Oxygen incorporation in the thin films of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn prepared by radio frequency sputtering*, J. Appl. Phys., **88**, 5, (2000), pp. 2437-2442.
- <sup>55</sup> R. Mientus, K. Ellmer, *Reactive magnetron sputtering of tin-doped indium oxide (ITO) : influence of argon pressure and plasma excitation mode*, Surface and Coatings Technology, **142-144**, (2001), pp. 748-754.



- <sup>56</sup> C. Ow-Yang, D. Spinner, Y. Shigesato and D.C. Paine, *A time-resolved reflectivity study of the amorphous-to-crystalline transformation kinetics in dc-magnetron sputtered indium tin oxide*, J. Appl. Phys., **83**, 1, (1998), pp. 145-154.
- <sup>57</sup> Y. Shigesato, R. Koshi-ishi, T. Kawashima and J. Ohsako, *Early stages of ITO deposition on glass or polymer substrates*, Vacuum, **59**, 2-3, (2000), pp. 614-621.
- <sup>58</sup> Ch. Sujatha, G. Mohan Rao and S. Uthanna *Characteristics of indium tin oxide films deposited by bias magnetron sputtering*, Materials Science and Engineering B, **94**, 1, (2002), pp. 106-110.
- <sup>59</sup> P. Thilakan, C. Minarini, S. Loreti and E. Terzini, *Investigations on the crystallisation properties of RF magnetron sputtered indium tin oxide films*, Thin Solid Films, **388**, 1-2, (2001), pp. 34-40.
- <sup>60</sup> W.-F. Wu, B.-S. Chiou and S.-T. Hsieh, *Effect of sputtering power on the structural and optical properties of RF magnetron sputtered ITO films*, Semicond. Sci. Technol., **9**, 6, (1994), pp. 1242-1249.
- <sup>61</sup> H. Wulff, M. Quaas and H. Steffen, *Investigation of plasma-deposited ITO films by GIXR and GIXRD*, Thin Solid Films, **355-356**, (1999), pp. 395-400.
- <sup>62</sup> Z.W. Yang, S.H. Han, T.L. Yang, L. Ye, D.H. Zhang, H.L. Ma and C.F. Cheng, *Bias voltage dependence of properties for depositing transparent conducting ITO films on flexible substrate*, Thin Solid Films, **366**, 1-2, (2000), pp. 4-7.
- <sup>63</sup> Z. Yang, S. Han, T. Yang, L. Ye, H. Ma and C. Cheng, *ITO films deposited on water-cooled flexible substrate by RF magnetron sputtering*, Applied Surface Science, **161**, 1-2, (2000), pp. 279-285.
- <sup>64</sup> D.J. You, S.K. Choi, H.S. Han, J.S. Lee and C.B. Lim, *Effect of the deposition geometry on the electrical properties within tin-doped indium oxide film deposited under a given RF magnetron sputtering condition*, Thin Solid Films, **401**, 1-2, (2001), pp. 229-234.
- <sup>65</sup> K. Yukihiro and K. Shogo, *Method of manufacturing substrate having transparent conductive film, substrate having transparent conductive film manufactured using the method, and touch panel using the substrate*, Brevet US 2002034836, (2002), (Nippon Sheet Glass Co Ltd).
- <sup>66</sup> J.-O. Park, J.-H. Lee, J.-J. Kim and S.-H. Cho, *Observation of crystallization behaviour in ITO films prepared by RF-magnetron sputtering with and without external heating*, Materials Science Forum, **449-452**, (2004), pp. 481-484.
- <sup>67</sup> T.J. Vink, W. Walrave, J.L.C. Daams, P.C. Baarslag, and J.E.A.M. van den Meerakker, *On the homogeneity of sputter-deposited ITO films Part I. Stress and microstructure*, Thin Solid Films, **266**, 2, (1995), pp. 145-151.
- <sup>68</sup> Lee Yu-Chou and Cheng Tsung-Chi, *Sputtering process for depositing indium tin oxide and method for forming indium tin oxide layer*, Brevet US20060144695, (2006).
- <sup>69</sup> Tamis moléculaire ZPA 10, Riber, B.P. 231, 92505 Rueil.
- <sup>70</sup> R.W. Berry, P.M. Hall and M.T. Harris, *Thin Film Technology*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, (1968), ch. 2.
- <sup>71</sup> S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota and K. Nakamura, *Low resistivity indium-tin oxide transparent conductive films. I. Effect of introducing H<sub>2</sub>O gas during direct current magnetron sputtering*, J. Vac. Sci. Technol. A, **8**, 3, (1990), pp. 1399-1402.
- <sup>72</sup> M. Ando, E. Nishimura, K.-I. Onisawa and T. Minemura, *Effect of microstructures on nanocrystallite nucleation and growth in hydrogenated amorphous indium-tin-oxide films*, J. Appl. Phys., **93**, 2, (2003), pp. 1032-1038.
- <sup>73</sup> H. Freller, P. Schack, *Method for preparing transparent, electrically conducting indium oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) films*, Brevet US 4400254, (1983).
- <sup>74</sup> M. Rottmann and A. Herbst, *Optical coatings for transparent conductive metal oxide films used in mfr. of solar cells, LCD etc. – comprises doped indium – and/or tin oxide(s) deposited on metal oxide layer by sputtering in a water vapour atmos.*, Brevet DE 4126811, 08/09/1991, (1993).
- <sup>75</sup> M. Rottmann and K.H. Heckner, *Change of optical, electrical and structural properties of sputtered indium tin oxide films by application of a new reactive sputter atmosphere*, Proceedings of SPIE, **2255**, Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XIII, (1994), pp. 628-638.
- <sup>76</sup> M. Rottmann and K.H. Heckner, *Electrical and structural properties of indium tin oxide films deposited by reactive DC sputtering*, J. Phys. D, **28**, 7, (1995), pp. 1448-1453.
- <sup>77</sup> A.J. Freeman, K.R. Poepelmeier, T.O. Mason, R.P.H. Chang and T.J. Marks, *Chemical and thin film strategies for new transparent conducting oxides*, Mat. Res. Soc. Bulletin, **25**, 8, (2000), pp. 45-51.
- <sup>78</sup> T. Minami, *Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes*, Semicond. Sci. Technol., **20**, 4, (2005), pp. S35-S44.

## Chapitre II

### Moyens, principes et méthodes de caractérisation des couches minces d'ITO par les rayonnements électromagnétiques énergétiques

#### Table des matières du chapitre II

1	Exploitation des spectres de transmission UV-visible : constantes optiques de l'ITO .....	37
1.1	Paramètres expérimentaux .....	37
1.2	Quelques rappels théoriques.....	37
1.3	Caractérisation optique du substrat nu .....	39
1.3.1	Extraction de $\alpha_v$ , $\kappa_v$ et $n_v$ .....	40
1.3.2	Discussion .....	41
1.4	Exploitation des spectres de transmission UV-visible des couches d'ITO, constantes optiques .....	43
1.4.1	Spectre de la couche et spectre du substrat, indice dans le visible.....	43
1.4.2	Spectres dans la zone d'absorption, coefficient composite de réflexion .....	44
1.4.3	Spectres dans la zone d'absorption, coefficients d'absorption et de réflexion de Fresnel .....	46
1.4.4	Discussion .....	47
1.5	Exploitation des spectres de transmission UV-visible des couches d'ITO, extraction de la largeur optique de bande interdite : $E_{g-op}$ .....	48
1.5.1	Rappels .....	48
1.5.2	Extraction de $E_{g-op}$ .....	49
1.5.3	Discussion .....	49
1.6	Conclusion.....	53
2	Exploitation des spectres de transmission IR : transitions intra-bande.....	55
2.1	Paramètres expérimentaux .....	55
2.2	Eléments de théorie : modèle de Drude .....	55
2.3	Simulations numériques .....	57
2.4	Spectres expérimentaux et discussion.....	59
2.5	Conclusion.....	60
3	Diffraction des rayons X .....	61
3.1	Configuration du diffractomètre.....	61
3.2	Formation des diagrammes de diffraction (résumé) .....	62
3.3	Angle de diffraction : indexation des raies et paramètre de maille $a$ .....	63
3.4	Intensité des raies : orientations préférentielles .....	64
3.5	Pics de diffusion "amorphes" .....	64
4	Mesures d'épaisseur par interférométrie.....	65
5	Microscopie.....	66
5.1	Microscopie optique.....	66
5.2	Microscope électronique à balayage et microanalyse EDX.....	66
	Bibliographie du chapitre II .....	69





## **1 Exploitation des spectres de transmission UV-visible : constantes optiques de l'ITO**

Les spectres de transmission UV-visible sont riches en informations sur les couches d'ITO : constantes optiques, électriques, épaisseur, etc. Aisés à obtenir, ils constituent une véritable empreinte de chaque couche. C'est pourquoi ils sont systématiquement enregistrés au laboratoire. En outre, nous les avons largement utilisés pour mettre en évidence les effets des traitements infligés aux couches. Il nous a donc semblé utile de leur consacrer une étude spécifique, en présentant ci-dessous de manière critique les principes, les techniques d'extraction des paramètres, et une discussion sur la qualité des valeurs extraites.

### **1.1 Paramètres expérimentaux**

- *Propriétés de l'ITO :*

- dopage de la cible d' $\text{In}_2\text{O}_3$  : 10% de  $\text{SnO}_2$  en masse, pureté : 99,999 % ;
- épaisseurs des films déposées au laboratoire (sauf mention contraire) :  $d_{\text{ito}} = 180\text{-}200\text{ nm}$ .

- *Propriétés du substrat en verre Corning 1737 [1] :*

- composition : boro-alumino silicate alcalin (type "Pyrex") ,
- épaisseur (sauf mention contraire) :  $d_v = 0,7\text{ mm}$  .

- *Spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 20 :*

Le "Lambda 20" est un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau (figure II-1). Les couches d'ITO ont été caractérisées en appliquant les réglages suivants :

- préchauffage : environ 10 mn,
- étendue de  $\lambda$  : 200 à 1100 nm,
- intervalle de mesure : 1 nm,
- largeur de fente : 2 nm,
- vitesse de balayage : 240 nm/s,
- lissage : 0.

Toutes les mesures ont été faites, après une calibration à vide de l'appareil, en ne plaçant aucun substrat dans la voie de référence.

Les spécifications donnent un rayonnement parasite  $< 0,03\%$  en transmission (en UV), et une précision photométrique en UV de  $\pm 0,35\%$  à la transmittance  $T = 10\%$ . L'éclairement de l'échantillon à 365 nm n'est pas mesurable avec notre radiomètre (Vilber Lourmat, modèle VLX-3W), soit  $\leq 2\text{ }\mu\text{W.cm}^{-2}$ .

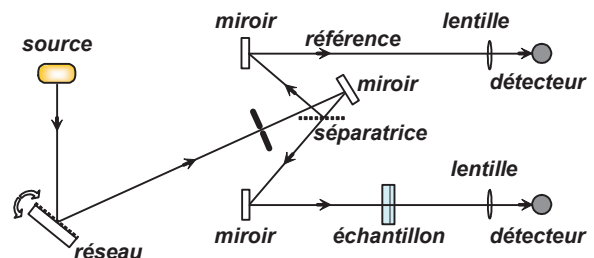


figure II-1: schéma optique du spectrophotomètre UV-visible Lambda 20

### **1.2 Quelques rappels théoriques**

La fonction diélectrique complexe, ou permittivité relative  $\epsilon_r(\lambda) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  d'un oxyde isolant ou d'un semi-conducteur exposé à un rayonnement électromagnétique, peut se

modéliser à l'aide de quelques oscillateurs de Lorentz dont les fréquences de résonance  $\nu_{\text{res}}$  correspondent chacune à une transition électronique entre niveaux d'énergie [2,3]  $\Delta E = h\nu_{\text{res}}$ . On définit en outre l'indice de réfraction complexe  $\mathcal{N}$ , l'indice de réfraction  $n$  et l'indice d'extinction  $\kappa$ , avec :

$$\varepsilon_r = \mathcal{N}^2 = (n + i\kappa)^2, \quad \varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad (1), \quad \varepsilon_2 = 2n\kappa \quad (2), \quad \text{et :} \quad \kappa = \alpha\lambda / 4\pi \quad (3).$$

A une longueur d'onde donnée, le coefficient d'absorption  $\alpha$  est donc proportionnel à  $\varepsilon_2$ .

Les relations de Kramers-Kronig s'appliquent à des fonctions complexes qui traduisent la réponse d'un système à une excitation [4]. Elles permettent de relier par une intégrale les parties réelles et imaginaires de ces fonctions. C'est le cas de la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon_r$  et de l'indice de réfraction complexe  $\mathcal{N}$  qui en dérive.

Si  $\nu = c/\lambda$  est la fréquence de la lumière,  $\omega = 2\pi\nu$  sa pulsation, la partie réelle  $n$  de l'indice complexe est liée à l'indice d'extinction  $\kappa$  (ou au coefficient d'absorption  $\alpha$ ) par [5,6,7,8] :

$$n(\nu) - n_\infty = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{x\kappa(x)}{x^2 - \nu^2} dx \quad \text{ou encore :} \quad n(\omega) - n_\infty = \frac{c}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\alpha(y)}{y^2 - \omega^2} dy \quad (4)$$

où  $\mathcal{P}$  désigne la partie principale de l'intégrale (au sens de Cauchy). La valeur  $n_\infty = 1$  est souvent admise [4], cependant, A.R. Forouhi et I. Bloomer [6] considèrent  $n_\infty > 1$ , sa valeur dépendant du matériau considéré.

En répétant l'intégration pour chaque pulsation  $\omega$ , cette relation permet en principe de déduire  $n(\omega)$  d'un spectre d'absorption connu entre les fréquences 0 et  $\infty$ . Mais les spectres sont généralement obtenus dans une plage de fréquences limitée. C'est pourquoi la relation est plutôt utilisée dans le cadre de modèles de fonction diélectrique dont les paramètres sont ajustés expérimentalement [6,9]. En pratique donc, si nous faisons abstraction des relations de Kramers-Kronig,  $n$  et  $\kappa$  deviennent des variables indépendantes ; nous ne pouvons pas obtenir simultanément  $n$  et  $\kappa$  par une seule mesure de transmission.

Hors des bandes d'absorption,  $\alpha$  reste faible. Les contributions locales à  $n$  des différentes bandes d'absorption s'ajoutent (algébriquement), et l'évolution régulière de l'indice  $n$  est correctement décrite par une formule empirique de type Cauchy :

$$n = m + p/\lambda^2 + q/\lambda^4 + \dots \quad (5)$$

Au voisinage d'une bande d'absorption, l'examen de la relation (4) permet de comprendre l'allure de la dispersion "anormale" de  $n$ . Près d'une fréquence de résonance  $\omega \approx \omega_{\text{res}}$ ,  $\alpha$  devient notable, et le dénominateur  $y^2 - \omega^2$  diminue rapidement en valeur absolue, avec un changement de signe. Le résultat sur  $n$  est schématisé par la figure II-2 [5]. Cette variation locale "anormale" de  $n$  près de  $\omega_{\text{res}}$  se superpose dans la même zone aux contributions régulières d'autres bandes d'absorption plus lointaines, éventuellement situées en dehors de l'étendue de mesure.

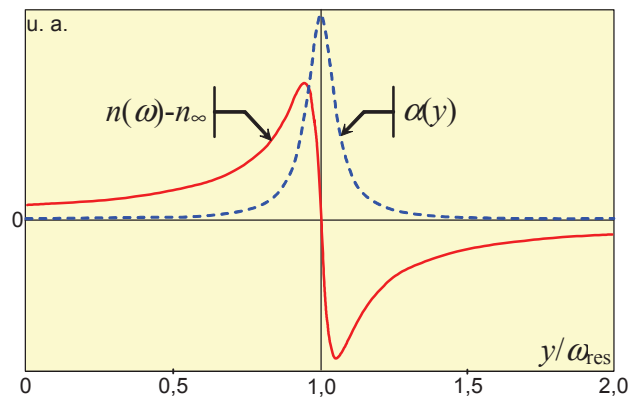


figure II-2 : dispersion "anormale" de  $n$

La publication de R. Kitamura *et al.* [10] récapitule les valeurs de  $n$  et  $\kappa$  pour le verre de silice pure entre  $\lambda = 30$  et  $1000$  nm. La *figure II-3* qui en est tirée fournit un bon exemple des dispersions "anormales" de  $n$  aux résonances.

En incidence normale sur un dioptre entre deux milieux  $a$  et  $b$ , le coefficient de réflexion  $\mathcal{R}_{ab}$  (réflexion de Fresnel) est donné par [11] :

$$\mathcal{R}_{ab} = \left( \frac{\mathcal{N}_a - \mathcal{N}_b}{\mathcal{N}_a + \mathcal{N}_b} \right) \times \left( \frac{\mathcal{N}_a - \mathcal{N}_b}{\mathcal{N}_a + \mathcal{N}_b} \right)^* \quad (6)$$

Si le milieu  $a$  est de l'air,  $\mathcal{N}_a = n_a$  est réel,  $\kappa_a = 0$ , d'où [12] :

$$\mathcal{R}_{ab} = \frac{(n_a - n_b)^2 + \kappa_b^2}{(n_a + n_b)^2 + \kappa_b^2} \quad (7)$$

de même, le coefficient de transmission  $\mathcal{T}_{ab}$  est [12]<sup>†</sup> :

$$\mathcal{T}_{ab} = \frac{4n_a n_b}{(n_a + n_b)^2 + \kappa_b^2} = 1 - \mathcal{R}_{ab} \quad (8)$$

Dans les longueurs d'onde de faible absorption ( $\alpha \approx 0$ ), la réflectance optique (globale)  $R_{gl}$  sur une couche mince dépend de la longueur d'onde via les phénomènes d'interférences entre les faisceaux réfléchis sur ses interfaces 1 et 2 (*figure II-4*). Toutefois, le substrat en verre étant plus épais que la longueur de cohérence, il n'y a pas d'interférences entre les faisceaux réfléchis sur les faces (2 et 3) du substrat nu [3].

### 1.3 Caractérisation optique du substrat nu

Pour caractériser la couche d'ITO (*figure II-4*), nous aurons besoin de connaître le coefficient de réflexion de Fresnel  $\mathcal{R}_v$  sur le verre nu (lui-même fonction de  $n_v$  et  $\kappa_v$ ), en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

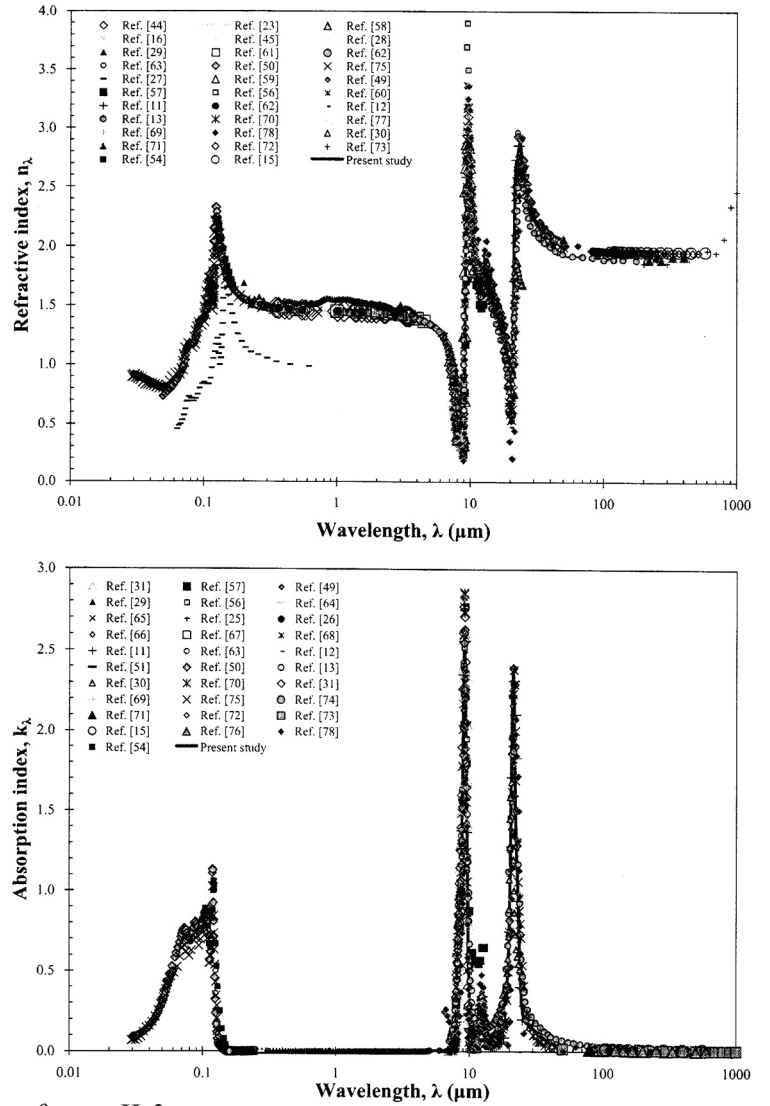


figure II-3 : variations de  $n$  et  $\kappa$  du verre de silice suivant la littérature, reproduit de [10]

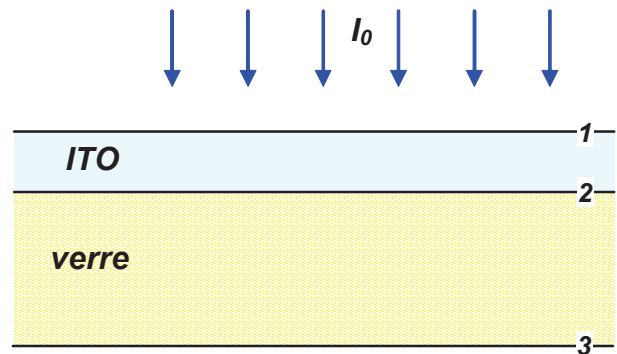
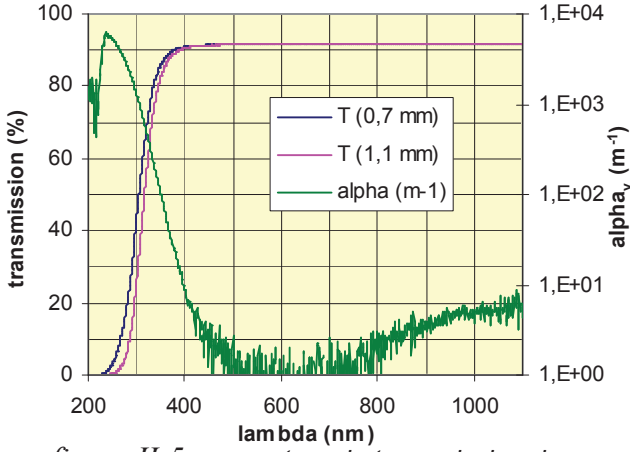


figure II-4 : couche, substrat, faisceau incident

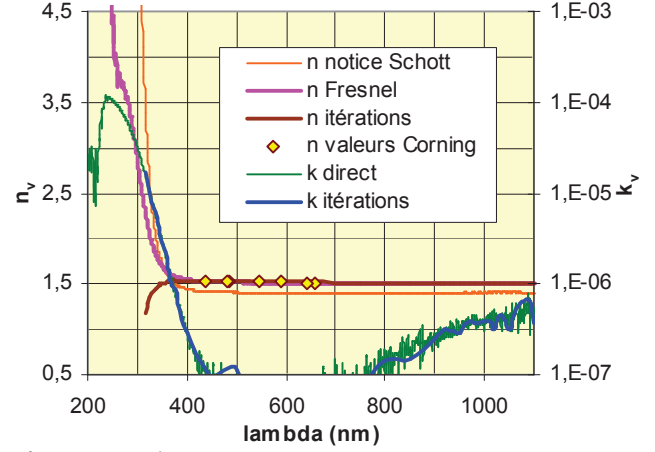
<sup>†</sup> Dans la formule de  $\mathcal{T}_{ab}$  selon [12]  $n_b$ , grandeur réelle, figure au numérateur à la suite d'une démonstration convaincante. Dans la formule (5) de la référence [14],  $n_b$  est remplacé par  $(n_b^2 + \kappa_b^2)^{1/2}$ , sans conséquence notable sur les calculs car  $\kappa_b$  reste très faible.

### 1.3.1 Extraction de $\alpha_v$ , $\kappa_v$ et $n_v$

Nous disposons de deux spectres de transmission de substrats en verre nu Corning 1737, pour deux épaisseurs différentes ( $d_{v1} = 0,7$  mm,  $d_{v2} = 1,105$  mm). Trois méthodes sont envisageables, elles ont été implantées dans une feuille de calcul Excel, et les résultats sont représentés *figure II-5*.



*figure II-5a : spectres de transmission du verre Corning 1737  $d_v = 0,7$  et  $1,1$  mm, et coefficient d'absorption  $\alpha_v$  associé*



*figure II-5b : indices  $n_v$  et  $\kappa_v$  calculés du verre Corning 1737*

#### 1) Prise en compte des réflexions multiples et $\alpha_v \approx \kappa_v \approx 0$

Dans la zone de faible absorption, il faut théoriquement tenir compte des réflexions internes multiples dans l'épaisseur du substrat (la *figure II-6* présente un schéma de réflexions multiples dans le verre). Dans le visible, la transmittance globale du substrat nu et son indice sont liés par :

$$T_{\text{vnu}} = I_T/I_0 = P \exp(-\alpha_v d_v) \quad (9) \quad \text{avec } \alpha_v = 0, \text{ et : } P = 2n_v/(n_v^2+1) \quad (10)$$

d'où directement  $n_v$  (relation établie à partir de Fresnel, cf. notice Schott [13], la variation de  $n_v$  est représentée *figure II-5b* sous l'intitulé " $n$  notice Schott").

#### 2) Réflexions multiples négligées et $\alpha_v \neq 0$

Dans la zone de forte absorption (UV,  $\lambda < 400$  nm), les réflexions multiples dans le substrat nu sont rapidement atténuées et peuvent être négligées. Alors, les coefficients de réflexion sont théoriquement les mêmes sur les deux faces, on a :

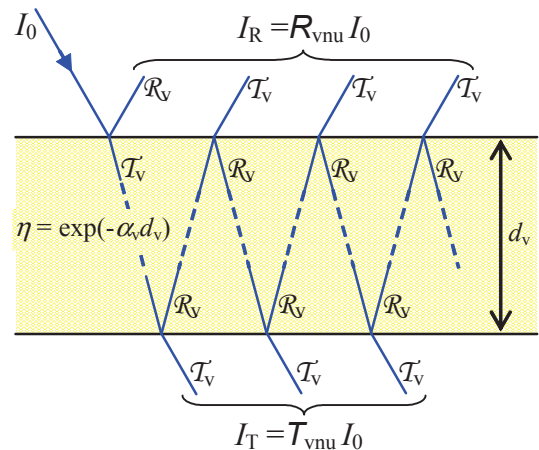
$$T_{\text{vnu}} = I_T/I_0 = (1-R_v) \exp(-\alpha_v d_v) (1-R_v) = (1-R_v)^2 \exp(-\alpha_v d_v) \quad (11)$$

Pour deux épaisseurs différentes, on en tire :

$$\alpha_v = \frac{1}{d_{v2} - d_{v1}} \ln \frac{T_{v1}}{T_{v2}} \quad (12) \text{ (figure II-5a)}$$

puis :  $\kappa_v = \alpha_v \lambda / 4\pi$  (3)

Pour chaque longueur d'onde, connaissant  $\alpha_v$ ,  $d_v$  et  $T_{\text{vnu}}$ ,  $R_v$  est déterminé par l'expression



*figure II-6 : substrat en verre nu : réflexions multiples, coefficients de Fresnel sur chaque dioptré, atténuations  $\eta$ , transmittance et réflectance globales*

(11), puis  $n_v$  est calculé en utilisant (7) (Fresnel) avec  $\kappa_v \approx 0$  (on a en fait  $\kappa_v \leq 1,2 \cdot 10^{-4}$ ) :  $\mathcal{R}_v \approx (n_v - 1)^2 / (n_v + 1)^2$ .

Cette méthode est peu précise, car nous avons trouvé des valeurs de  $\mathcal{R}_v$  notablement différentes dans l'UV en partant de l'une ou l'autre des 2 épaisseurs dans (11) (voire  $\mathcal{R}_v < 0$  avec  $T_{v1}$  en dessous de 312 nm). Pour calculer  $n_v$ , nous avons dû prendre une moyenne (*figure II-5b*, intitulé "*n* Fresnel").

### 3) Prise en compte des réflexions multiples et $\alpha_v \neq 0$

Une dernière méthode, librement inspirée des travaux de M.A. Khashan et A.M. El-Naggar [14], prend en compte à la fois une absorption non nulle et les réflexions multiples dans le substrat (l'article original part d'un spectre de transmission et d'un spectre de réflexion). Elle comprend les étapes suivantes pour chaque longueur d'onde :

- choix d'une valeur initiale de  $\kappa_v$  arbitraire, calcul de  $\alpha_v$  correspondant,
- connaissant  $\alpha_v$ ,  $d_{v1}$ ,  $d_{v2}$ , calcul des atténuations  $\eta_1 = \exp(-\alpha_v d_{v1})$ , et  $\eta_2 = \exp(-\alpha_v d_{v2})$ ,
- à partir de  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $T_{v1}$ ,  $T_{v2}$ , calcul de  $\mathcal{R}_v^2$  et de  $\mathcal{T}_v^2$  par les formules (14) et (15)

obtenues à partir de :  $T_v = \eta \frac{\mathcal{T}_v^2}{1 - \eta^2 \mathcal{R}_v^2}$  (13), qui somme les réflexions internes multiples [14] (*figure II-6*) :

$$\mathcal{R}_v^2 = \frac{\eta_2 T_{v1} - \eta_1 T_{v2}}{\eta_1^2 \eta_2 T_{v1} - \eta_1 \eta_2^2 T_{v2}} \quad (14), \quad \mathcal{T}_v^2 = \frac{(\eta_1^2 - \eta_2^2) T_{v1} T_{v2}}{\eta_1^2 \eta_2 T_{v1} - \eta_1 \eta_2^2 T_{v2}} \quad (15)$$

- à partir de  $\mathcal{R}_v$ ,  $\kappa_v$  (ancien), calcul de  $n_v$  :  $n_v = \frac{1 + \mathcal{R}_v}{1 - \mathcal{R}_v} + \sqrt{\frac{4\mathcal{R}_v}{(1 - \mathcal{R}_v)^2} - \kappa_v^2}$  (16),

formule obtenue [14] par résolution sur  $n_v$  de la formule de Fresnel (7):

$$\mathcal{R}_v = \frac{(1 - n_v)^2 + \kappa_v^2}{(1 + n_v)^2 + \kappa_v^2} \quad (\text{avec pour l'air } n_a = 1, \kappa_a = 0),$$

- connaissant  $\mathcal{T}_v^2$ ,  $n_v$ , calcul du nouveau  $\kappa_v$  à partir de la seconde formule de Fresnel (8) :

$$\mathcal{T}_v = \frac{4n_v}{(1 + n_v)^2 + \kappa_v^2}, \quad \text{résolue sur } \kappa_v^2 : \quad \kappa_v^2 = \frac{4n_v}{\mathcal{T}_v} - (1 + n_v)^2 \quad (17),$$

- à l'aide de la fonction "valeur cible" d'Excel, itérations sur  $\kappa_v$  initial pour minimiser la différence entre la valeur initiale et la valeur calculée par l'équation (17). Les itérations convergent à partir d'une centaine environ. Néanmoins, compte tenu de la complexité des calculs intermédiaires et de la puissance limitée du tableur (le 15<sup>ème</sup> et dernier chiffre significatif sur  $\kappa_v$  modifie le résultat), il est parfois nécessaire d'assigner provisoirement des valeurs cibles réalistes à des quantités intermédiaires, et l'on obtient *in fine* une différence résiduelle ( $\kappa_v$  calculé -  $\kappa_v$  initial) significative dans le domaine visible (de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $\lambda > 400$  nm, contre  $10^{-7}$  -  $10^{-8}$  à  $300 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$ ) (*figure II-5b*, intitulé "*n* itérations").

### 1.3.2 Discussion

Dans le visible, la première méthode fournit des valeurs de  $n_v$  nettement plus faibles que les valeurs indiquées par le fournisseur (*figure II-5b*); et, dès que l'absorption augmente, les valeurs calculées de  $n_v$  ne sont plus réalistes.

Concernant la méthode 2) ("Fresnel"), aux faibles longueurs d'onde, les valeurs de transmission mesurées sont proches de 0 et les calculs deviennent incorrects. Ils sont de qualité acceptable au-dessus de 312 nm. Les valeurs trouvées pour  $n_v$  sont cohérentes avec les valeurs indiquées par le fournisseur dans le visible, malgré les réflexions multiples non prises en compte. Au-dessus de 312 nm également, les résultats sont cohérents avec l'allure des spectres de  $n$  et  $\kappa$  qui découlent des relations de Kramers-Kronig, ce qui n'était pas le cas pour la première méthode (l'augmentation de  $n_v$  quand  $\lambda$  diminue, *i.e.* quand  $\omega$  augmente, est liée à la bande d'absorption, voir le paragraphe 1.2, figures II-2 et 3).

La troisième méthode est très lourde. Les ordres de grandeur numériques des quantités manipulées ( $n_v$  et  $\kappa_v$ ) sont très différents, particulièrement avec les faibles absorptions dans le visible, d'où les difficultés de calcul du tableur. Cependant, les courbes de  $n_v$  et  $\kappa_v$  sont très proches de celles obtenues par M.A. Khashan et A.M. El-Nagar sur verre Corning 7059 [14, fig.5]. Les valeurs de  $\kappa_v$  sont en accord remarquable avec celles obtenues par la méthode 2), de même que les valeurs de  $n_v$  au dessus de 400 nm. Mais, au-dessous de 400 nm, les valeurs de  $n_v$  tendent vers 1 et les itérations deviennent impossibles en dessous de 315 nm. Manifestement la relation de Kramers-Kronig (4) n'est pas satisfaite.

Nous pouvons formuler plusieurs hypothèses pour expliquer les désaccords entre nos trois méthodes, et les difficultés de calcul de  $n_v$  dans la méthode 2) :

- manque de fidélité du spectrophotomètre pour les faibles transmittances (voir paragraphe 1.1),
- variation des constantes du verre de lot à lot, manque de précision sur les épaisseurs,
- constantes inhomogènes dans l'épaisseur du verre,
- fine couche de matière organique adsorbée sur les faces du substrat (la présence d'une telle couche est souvent postulée en ellipsométrie). Elle agirait comme "anti-reflet", supprimerait les réflexions internes, et elle fausserait légèrement les valeurs d'absorption. Une diffusion de la lumière à la surface du verre aurait un effet semblable.

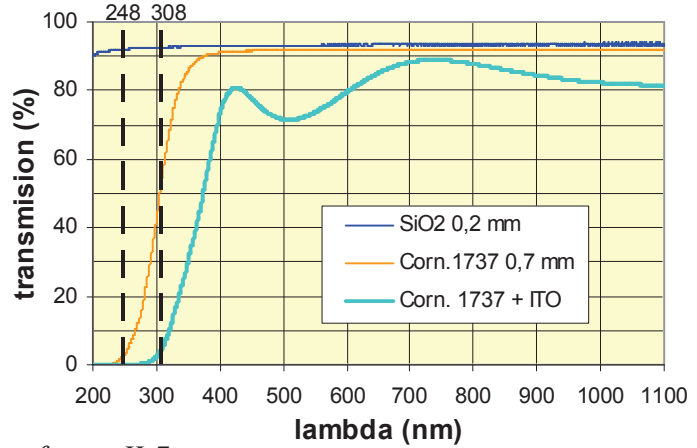
En conclusion, les valeurs de  $\alpha_v$  et  $\kappa_v$  obtenues semblent fiables, ainsi que  $n_v$  obtenu par 2) et 3) au-dessus de 400 nm. En dessous de 400 nm, il n'est pas possible de valider  $n_v$  ou  $\mathcal{R}_v$ . Des mesures directes de réflectance  $\mathcal{R}_{vnu}$ , ou des mesures de l'indice  $n_v$  par réfractométrie seraient nécessaires (toutefois ces dernières semblent peu aisées en UV).



### 1.4 Exploitation des spectres de transmission UV-visible des couches d'ITO, constantes optiques

Le spectre de transmission UV-visible (exemple : *figure II-7*) contient des informations sur les caractéristiques optiques de la couche mince : indice complexe  $\mathcal{N} = n + i\kappa$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ , épaisseur physique  $d_{ito}$ . Nous accorderons une attention particulière aux deux points suivants :

- En vue d'étudier le comportement thermique d'une couche d'ITO sous le faisceau d'un laser excimère, nous aurons besoin de connaître les coefficients d'absorption et de réflexion aux deux longueurs d'onde de travail : 248 et 308 nm.
- La largeur de la bande interdite  $E_{g-op}$  de l'ITO est également un paramètre essentiel à caractériser. Elle est tirée du coefficient d'absorption  $\alpha_{ito}$  en fonction de la longueur d'onde, dans la zone de forte absorption. Nous utiliserons particulièrement les valeurs de  $\alpha_{ito}$  entre environ 275 et 320 nm (3,85 à 4,5 eV).



*figure II-7 : spectres de transmittance d'un substrat de silice (épaisseur 0,2 mm), d'un substrat en verre Corning 1737 (ép. = 0,7 mm), et d'un film mince d'ITO (ép. = 200 nm) sur verre Corning 1737*

#### 1.4.1 Spectre de la couche et spectre du substrat, indice dans le visible

En incidence normale, dans les longueurs d'onde de faible absorption ( $\kappa_{ito} \approx 0$ , domaine du visible), la réflectance optique globale  $R_{gl}$  sur un ensemble couche d'ITO + substrat (*figure II-4*) dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  via les phénomènes d'interférences entre les interfaces 1 et 2 de la couche mince, d'où les couleurs observées à l'œil. On a [11]:

$$R_{gl} = \frac{(n_v - 1)^2 \cos^2\left(\frac{2\pi n_{ito} d_{ito}}{\lambda}\right) + \left(\frac{1 \cdot n_v}{n_{ito}} - n_{ito}\right)^2 \sin^2\left(\frac{2\pi n_{ito} d_{ito}}{\lambda}\right)}{(n_v + 1)^2 \cos^2\left(\frac{2\pi n_{ito} d_{ito}}{\lambda}\right) + \left(\frac{1 \cdot n_v}{n_{ito}} + n_{ito}\right)^2 \sin^2\left(\frac{2\pi n_{ito} d_{ito}}{\lambda}\right)} \quad (18)$$

Considérons les extrema de  $R_{gl}$  aux épaisseurs où la couche est  $\frac{1}{2}$  onde ou  $\frac{1}{4}$  d'onde :

La réflectance d'une couche  $\frac{1}{2}$  onde ( $n_{ito} d_{ito} = m \lambda/2$ ,  $m$  entier) est égale à celle du substrat nu, la couche est dite "absente" :

$$R_{1/2} = \left(\frac{n_v - 1}{n_v + 1}\right)^2 \quad (19)$$

S'il n'y a pas d'absorption, le spectre de la couche est "collé" à celui du substrat nu quand la couche est  $\frac{1}{2}$  onde (*figure II-7*).

La réflectance d'une couche  $\frac{1}{4}$  d'onde ( $n_{ito} d_{ito} = (2m+1)\lambda/4$ ,  $m$  entier) est donnée par :

$$R_{1/4} = \left(\frac{1 \cdot n_v - n_{ito}^2}{1 \cdot n_v + n_{ito}^2}\right)^2 \quad (20)$$

Si, pour deux longueurs d'onde voisines nous admettons que les indices restent constants, le calcul montre que :  $(R_{1/4} - R_{1/2}) \propto (n_{ito} - n_v)$ . Si  $R_{1/4} > R_{1/2}$ ,  $R_{1/4}$  est un maximum, et  $T_{1/4}$  est un minimum. Le spectre de transmission est alors situé entièrement en dessous de celui du substrat nu, ce que l'on observe effectivement. On a donc bien :  $n_{ito} > n_v$ .

En outre, les positions des maxima de transmission ( $T_{1/2}$  dans ce cas) et des minima ( $T_{1/4}$ ) permettent de calculer le produit  $n_{ito}d_{ito}$  et donc, connaissant l'épaisseur mécanique  $d_{ito}$ , de remonter à l'indice de la couche dans la zone de faible absorption. R. Swanepoel [15] a proposé une méthode plus complète permettant d'extraire à la fois  $n_{ito}$ ,  $\kappa_{ito}$  et  $d_{ito}$ . Toutefois, elle fonctionne mieux pour des épaisseurs  $d_{ito}$  plus importantes, quand le spectre présente de nombreuses oscillations de  $T$ .

Sonia Vigneron [16] a obtenu ainsi les valeurs moyennes " $m$ " = 1,8804 et " $p$ " = 87320 des coefficients de Cauchy (formule (5),  $\lambda$  en nm) pour l'ITO amorphe optimisé. Elle a noté également que, pour de l'ITO non-optimisé, l'indice  $n_{ito}$  à  $\lambda = 550$  nm augmentait avec le taux d'oxygène dans le gaz de pulvérisation. Ce résultat est cohérent avec la relation (21) obtenue par simulation par [17] pour de l'ITO polycristallin, car, comme nous le verrons au chapitre III, la concentration de porteurs  $n$  augmente avec le déficit en oxygène dans les couches :

$$n_{ito} = 2,17 - 0,24 \cdot 10^{-21} n \quad (21)$$

#### 1.4.2 Spectres dans la zone d'absorption, coefficient composite de réflexion

En UV, pour  $E \gtrsim E_{g-op}$ , l'absorption dans l'ITO devient forte et nous constatons avec R. Swanepoel [15] que les oscillations de la transmittance  $T$  dues aux interférences s'estompent. Dès lors :

- nous pouvons raisonner en intensité lumineuse pour l'ensemble de la structure (plutôt qu'en amplitude),
- nous pouvons négliger les réflexions multiples dans la couche, qui sont fortement atténuées.

Cependant, comme pour le substrat en verre, nous ne pouvons pas obtenir simultanément  $\mathcal{R}$  et  $\mathcal{T}$ , ou  $n$  et  $\kappa$ , par une seule mesure de transmission. Et une extrapolation de  $n_{ito}$  à partir d'une formule empirique serait erronée près de la transition interbandes [14,18].

*Nota* : l'analyse de R. Swanepoel [15] n'est pas applicable ici (dans l'UV) car elle suppose un substrat totalement transparent ( $\kappa_v = 0$ ) et d'indice  $n_v$  constant dans toute la gamme de longueurs d'onde considérée.

La transmittance de l'ensemble couche + substrat mesurée au spectrophotomètre UV-visible peut alors s'écrire à l'aide de la loi de Beer-Lambert (sans réflexions multiples) :

$$T_{gl} = I_T/I_0 = (1 - \mathcal{R}_{ito}) \exp(-\alpha_{ito} d_{ito}) (1 - \mathcal{R}_2) \exp(-\alpha_v d_v) (1 - \mathcal{R}_v) \quad (22)$$

où :  $\alpha$  est le coefficient d'absorption, et  $\mathcal{R}_{ito}$ ,  $\mathcal{R}_2$ ,  $\mathcal{R}_v$ , les coefficients de réflexion de Fresnel aux différentes interfaces.

Connaissant  $T_{vnu}$  sur le substrat nu (11), et comme les coefficients de réflexion de Fresnel ne dépendent pas des épaisseurs on a :

$$T_{gl}/T_{vnu} = (1 - \mathcal{R}_{ito}) \exp(-\alpha_{ito} d_{ito}) (1 - \mathcal{R}_2)/(1 - \mathcal{R}_v) = C'(\lambda) \exp(-\alpha_{ito} d_{ito}) \quad (23)$$

ce qui permet d'écrire, pour chaque longueur d'onde :

$$\text{Ln}(T_{gl}/T_{vnu}) = C(\lambda) - \alpha_{ito} d_{ito} \quad (24)$$



La figure II-8 montre les valeurs de  $\text{Ln}(T_{gl}/T_{vnu})$  en fonction de  $d_{ito}$  pour un large échantillonnage de couches d'ITO de différentes "qualités", aux deux longueurs d'onde de travail excimère, et aux longueurs d'onde extrêmes pour le calcul de la largeur de bande interdite.

La valeur de  $C(\lambda) = \text{Ln}C'(\lambda)$  est déterminée graphiquement sur la figure II-8, grâce en particulier aux échantillons déposés à faible épaisseur (tableau II-1). Nous constatons que le rapport  $C'(\lambda)$  varie peu dans la zone de longueurs d'onde considérée :

tableau II-1 : coefficient composite de réflexion déterminé graphiquement à 4 longueurs d'onde

Longueur d'onde	248 nm	276 nm	308 nm	322 nm
Energie	5,0 eV	4,5 eV	4,0 eV	3,85 eV
$C(\lambda) = \text{Ln} C'(\lambda)$	- 0,23	-0,19	- 0,18	-0,14
$C'(\lambda) = (1-R_{ito}) (1-R_2)/(1-R_y)$	0,80	0,83	0,84	0,87

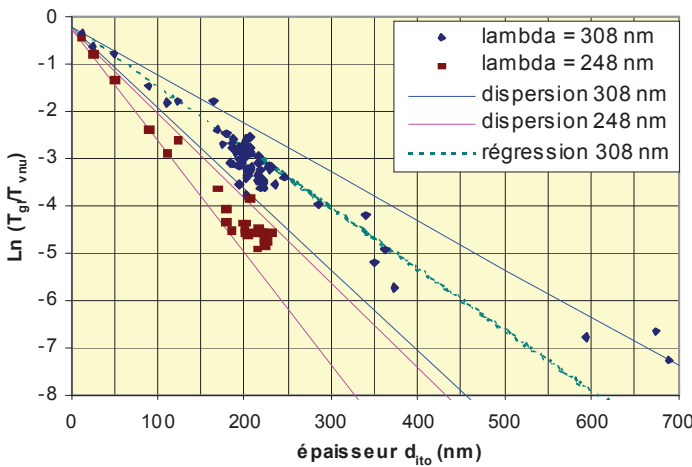


figure II-8a : déterminations de  $\alpha_{ito}$  aux longueurs d'onde de travail excimère

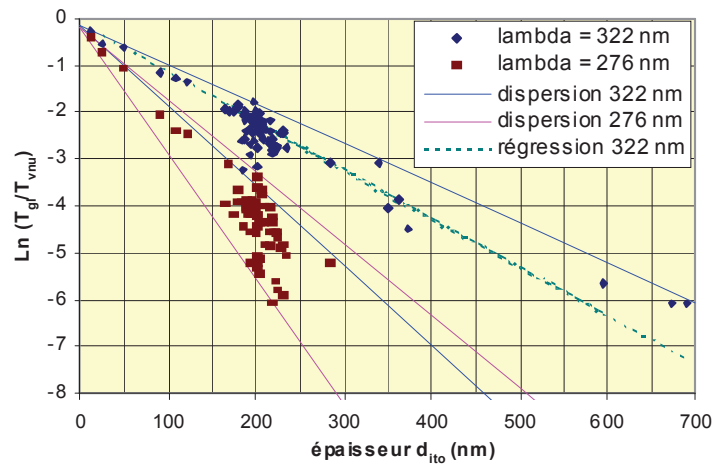


figure II-8b : déterminations de  $\alpha_{ito}$  aux longueurs d'onde extrêmes pour le calcul de  $E_{g-op}$

Via la pente des courbes (relation (24)), la figure II-8a nous renseigne également sur les valeurs de  $\alpha_{ito}$  et de  $\kappa_{ito} = \alpha_{ito}\lambda/4\pi$  (3). A 248 nm les valeurs de  $\kappa_{ito}$  sont comprises entre 0,36 et 0,47 (contre 0,55 - 0,68 relevés dans [18]), et à 308 nm entre 0,20 et 0,34 (0,12 - 0,22 relevés dans [18]).

Au-delà de 400 nm (dans la zone de faible absorption), le tableau II-1 ci-dessus a été complété par des valeurs calculées via Fresnel (7) à partir des indices du verre et de l'ITO. La dispersion de  $C$  est représentée sur la figure II-9. Suivant les valeurs de  $n_{ito}$  retenues,  $C$  peut se modéliser par des paraboles proches. Plutôt que la valeur obtenue par Sonia Vigneron [16], nous retiendrons le coefficient de Cauchy (relation (5)) " $m$ " = 1,6753 (moyenne des valeurs de " $m$ " sur ITO 578 et ITO 579, voir paragraphe 1.4.3 ci-dessous) qui fournit des indices plus "standards" par rapport à la littérature [3,18,19,20] ( $n_{ito}$  =

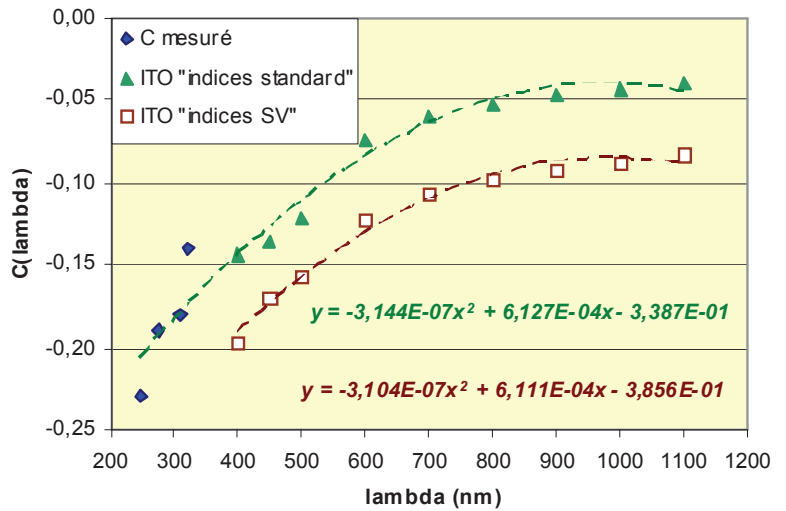


figure II-9 : Ln du coefficient composite de réflexion

1,96 à 550 nm, au lieu de 2,17, tableau II-2) et un meilleur accord avec nos mesures graphiques de  $C$ .

#### 1.4.3 Spectres dans la zone d'absorption, coefficients d'absorption et de réflexion de Fresnel

En UV, compte tenu du manque de consistance des valeurs de  $n_v$  ou  $R_v$  obtenues sur les substrats en verre, il n'est pas possible de remonter de  $C = \text{Ln}(C')$  (23) au coefficient de réflexion de Fresnel sur l'ITO :  $R_{\text{ito}}$ . C'est pourquoi nous avons réalisé dans un même coup de cloche un dépôt d'ITO sur verre Corning (ITO 578,  $d_{\text{ito}} = 122$  nm), et un dépôt (ITO 579,  $d_{\text{ito}} = 107$  nm) sur un substrat en silice très pure (épaisseur  $d_{\text{SiO}_2} = 0,2$  mm), dont les constantes optiques sont bien connues (voir par exemple dans [10] la formule empirique de Sellmeier et les coefficients validés pour  $\text{SiO}_2$ , et le spectre de transmission figure II-7). La démarche consiste à substituer l'indice de la silice  $n_{\text{SiO}_2}$  à celui du verre dans les calculs des coefficients de réflexion.

Nous supposons que les constantes des deux couches (ITO 578 et 579) sont identiques. Sur verre (ITO 578), via la détermination graphique de  $C_v(\lambda)$  exposée au paragraphe 1.4.2 et le modèle parabolique de la figure II-9, la relation (23) fournit une estimation de  $\alpha_{\text{ito578}}(\lambda)$ , puis de  $\kappa_{\text{ito}}(\lambda)$ , à partir du rapport mesuré  $T_{\text{gl}}/T_{\text{vnu}}$ .

Nous faisons maintenant une hypothèse sur la valeur de  $n_{\text{ito}}(\lambda)$ . Comme nous connaissons  $n_{\text{SiO}_2}(\lambda)$  et  $\kappa_{\text{SiO}_2} \approx 0$ , nous pouvons calculer les coefficients de Fresnel aux trois interfaces de ITO 579 (figure II-4) :  $R_{\text{ito}}$ ,  $R_2$ , et  $R_{\text{SiO}_2}$ . La relation (23) fournit la valeur théorique du coefficient  $C_{\text{SiO}_2}(\lambda) = \text{Ln}C'_{\text{SiO}_2}(\lambda)$ . A partir du rapport  $T_{\text{gl}}/T_{\text{SiO}_2}$  (mesuré sur ITO 579) la relation (24) donne alors une valeur calculée de  $\alpha_{\text{ito579}}(\lambda)$ . Par itération, en comparant les valeurs  $\alpha_{\text{ito579}}(\lambda)$  calculée et  $\alpha_{\text{ito578}}(\lambda)$  estimée ci-dessus, nous obtenons  $n_{\text{ito}}$  "réel" et  $R_{\text{ito}}$  "réel".

Toutefois, la démarche que nous venons de décrire se heurte encore à deux problèmes pratiques :

- la légère dispersion d'épaisseur de l'ITO sur les substrats qui impacte les valeurs de  $n_{\text{ito}}$  et  $R_{\text{ito}}$ ,
- le défaut de linéarité et de fidélité du spectrophotomètre dans les très faibles transmittances qui se traduit par des valeurs de  $\alpha$  aberrantes au-dessous de  $\lambda \approx 276$  nm ( $h\nu > 4,5$  eV), comme le montre la figure II-10 où  $\alpha_{\text{ito}}$  est tracé en fonction de l'énergie des photons.

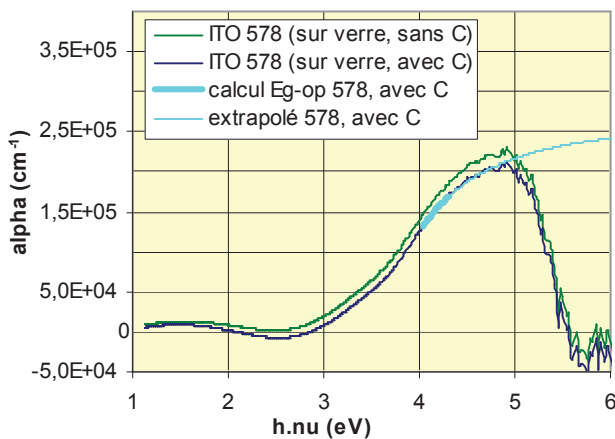


figure II-10a : ITO 578 (sur verre) : calcul et extrapolation de  $\alpha_{\text{ito}}$  en fonction de l'énergie

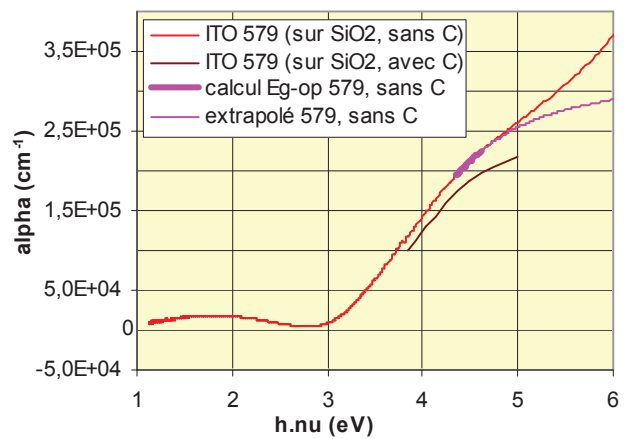


figure II-10b : ITO 579 (sur  $\text{SiO}_2$ ) : calcul et extrapolation de  $\alpha_{\text{ito}}$  en fonction de l'énergie

Pour palier la deuxième difficulté, nous avons choisi d'utiliser, au-dessus de 4,5 eV, des valeurs de  $\alpha_{ito}(\lambda)$  extrapolées grâce à la formule classique [21] :  $\alpha_{ito}h\nu \propto (h\nu - E_{g-op})^{1/2}$  (figure II-10).

Le tableau II-2 rassemble des valeurs d'indices de réfraction et d'indices d'extinction obtenues sur ITO par différents auteurs à 550 nm et aux longueurs d'onde de travail excimère (telles que relevées sur leurs graphes, ou recalculées à partir des valeurs de  $n$  et  $\kappa$  relevées). Y figurent de plus, ITO 71, une couche optimisée typique ( $d_{ito} = 192$  nm), et ITO 578 / 579, avec les résultats des calculs ci-dessus.

tableau II-2: indices de réfraction et d'extinction et coefficient de réflexion de couches d'ITO obtenues par divers auteurs

couche d'ITO : origine et caractéristiques	$n_{550}$	$n_{308}$ graphe	$\kappa_{308}$ graphe	$\mathcal{R}_{ito,308}$ recalculé	$R_{gl,308}$ graphe	$n_{248}$ graphe	$\kappa_{248}$ graphe	$\mathcal{R}_{ito,248}$ recalculé	$R_{gl,248}$ graphe
recuit 650°C, haut couche [19]	2,03	2,55	0,21	19%		2,37	0,42	18%	
recuit 650°C, fond couche [19]	1,77	2,16	0,21	14%		2,08	0,42	14%	
recuit 250°C, 33,4 $\Omega/\square$ [18]	1,79	2,30	0,12	16%	8%	2,21	0,68	18%	17%
recuit 200°C, 140 $\Omega/\square$ [18]	2,02	2,41	0,22	17%	11%	2,17	0,55	16%	13%
couche C, 110 nm, 27 $\Omega/\square$ [3]					19%				11%
couche B, 15 nm, 80 $\Omega/\square$ [3]					14%				11%
dépôt à 200°C, 100 nm [20]	1,77								
<b><math>n^{\circ}71</math>, amorphe</b> , 28 $\Omega/\square$ [16]	2,17								
<b><math>n^{\circ}578 / 579</math>, amorphe</b> , 122 / 107 nm	<b>1,96</b>	<b>2,25</b>	<b>0,32</b>	<b>16%</b>	/	<b>3,26</b> <b><math>\pm 0,18</math></b>	<b>0,43</b>	<b>29 %</b> <b><math>\pm 2 \%</math></b>	/

Nota : La valeur moyenne de  $\mathcal{R}_{ito}$ , calculée par (4) à partir de la littérature s'établit à environ 17 % aux deux longueurs d'ondes, et d'après [22], à 15 % dans le visible.

#### 1.4.4 Discussion

Dans le visible (figure II-10, 1,6 – 3,1 eV), les absorptions par l'ITO optimisé sont pratiquement nulles. L'application du coefficient  $C$  n'est pas pertinente. Elle conduirait à des valeurs de  $\alpha$  légèrement négatives ! (les ondulations sont dues aux interférences).

Notons que cette absorption minimale repousse très loin une éventuelle limite d'épaisseur pour conserver des couches transparentes. En fait, il a été montré (cf. § I-3.4) [16,23] que c'est la microstructure colonnaire des couches qui rend inutile - électriquement - toute augmentation de l'épaisseur de l'ITO au-delà de 200 nm environ.

En UV, dans la zone de forte absorption, les valeurs de  $\alpha_{ito}$  et  $\kappa_{ito}$  obtenues sur ITO 578-579 semblent correctes. Compte tenu des difficultés de calcul, des artifices utilisés et des extrapolations faites, les valeurs d'indice ne peuvent être considérées que comme des ordres de grandeur. En particulier,  $n_{308} = 2,25$  est plus faible que la valeur renvoyée par Cauchy : 2,60 (mais reste cohérent avec la littérature), et  $n_{248} = 3,26$  semble fort par rapport aux valeurs de la littérature, d'où un coefficient de réflexion plus élevé.

Enfin, afin d'apprécier l'impact du coefficient  $C$ , nous avons calculé  $\alpha_{308}$  et  $\alpha_{248}$  pour cinq couches d'ITO optimisées (d'épaisseur standard  $d_{ito} \approx 200$  nm, sauf ITO 578), avec  $C = 0$  et avec  $C$  suivant le modèle retenu (tableau II-3). Nous constatons que l'influence du coefficient  $C$  sur la profondeur de pénétration des UV :  $1/\alpha$  est limitée ( $\approx 2$  nm à  $\lambda = 248$  nm,  $\approx 6$  nm à  $\lambda = 308$  nm). Les écarts sont plus faibles que la dispersion des valeurs expérimentales et proches de la marge d'erreur spécifiée du spectrophotomètre (recalculée sur

$\alpha$ ). L'application d'un coefficient  $C \neq 0$  n'est donc réellement utile que pour les couches très minces.

tableau II-3 : impact du coefficient composite de réflexion sur les valeurs calculées de  $\alpha$

ITO n°		$\alpha_{308} (\text{cm}^{-1})$	$1/\alpha_{308} (\text{nm})$	$\alpha_{248} (\text{cm}^{-1})$	$1/\alpha_{248} (\text{nm})$
47 (brut)	$C = 0$	137 588	73	345 388	29
47 (brut)	avec $C$	128 858	78	335 057	30
71	$C = 0$	145 746	67	217 157	46
71	avec $C$	136 668	73	206 415	48
108	$C = 0$	132 777	75	218 211	46
108	avec $C$	124 047	81	207 880	48
166	$C = 0$	125 389	80	220 063	45
166	avec $C$	116 261	86	209 601	48
578	$C = 0$	144 577	69	214 742	47
578	avec $C$	129 839	77	197 849	51

### 1.5 Exploitation des spectres de transmission UV-visible des couches d'ITO, extraction de la largeur optique de bande interdite : $E_{g\text{-op}}$

#### 1.5.1 Rappels

Grâce aux travaux de J. Tauc [24] et N.F. Mott [25], nous savons qu'un modèle de bandes est pertinent pour les semi-conducteurs amorphes et les verres. Leur large bande interdite explique la transparence des oxydes à la lumière visible. Pour les couches d'ITO, nous sommes donc concernés par deux types de transitions :

- transition entre la bande de valence et la bande de conduction, avec absorption d'un photon UV,
- transitions intra-bande dans la bande de conduction (suivant le modèle de Drude), les photons absorbés sont généralement situés dans l'infra-rouge.

D'après I. Hamberg et C.G. Granqvist [3], les contributions de ces deux types de transition à la fonction diélectrique de l'ITO peuvent, la plupart du temps, être nettement séparées. Nous aurons l'occasion de revenir sur les transitions intra-bande, nous allons examiner maintenant l'extraction de l'énergie de bande interdite (optique)  $E_{g\text{-op}}$  à partir du spectre de transmission UV-visible d'une couche d'ITO.

En mécanique quantique, pour un semi-conducteur à gap direct tel que l'ITO cristallin, on démontre la formule (25) (se référer par ex. à: [21,26]), en supposant une structure de bande parabolique :

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_{g\text{-op}})^{1/2} \quad (25)$$

où  $h\nu$  est l'énergie d'un photon incident (non absorbé si  $h\nu < E_{g\text{-op}}$ ). Pour un semi-conducteur amorphe, J. Tauc [27] a montré que, comme le vecteur d'onde  $k$  ne peut pas être conservé dans la transition (elle est assistée par un phonon), l'exposant  $1/2$  doit être remplacé par la valeur 2 :

$$\alpha' h\nu \propto (h\nu - E'_{g\text{-op}})^2 \quad (26)$$

De plus, ces transitions sont situées à des énergies plus faibles ("*red shift*") que les transitions correspondantes des matériaux cristallins.

Toutefois, expérimentalement, ces relations ne s'appliquent pas dans les faibles énergies jusqu'à  $h\nu = E_{g\text{-op}}$  (même loin des transitions de Drude). A la frontière de la bande,  $\alpha$

suit généralement une loi exponentielle du type :  $\alpha \propto \exp[a(h\nu - b)]$  [3]. Ce comportement est connu sous le nom de "Urbach tail" [28] (figures II-11 et II-13). D'après [3], il serait dû à plusieurs effets, dont celui d'impuretés ionisées dans  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

### 1.5.2 Extraction de $E_{g\text{-op}}$

Le mode opératoire pour obtenir la valeur de  $E_{g\text{-op}}$  ou  $E'_{g\text{-op}}$  à partir de spectres UV-visible est alors le suivant (figure II-11) :

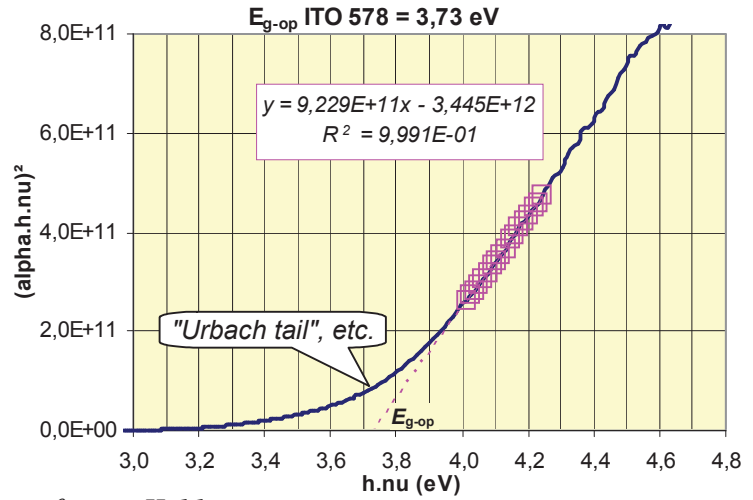


figure II-11 : détermination de la largeur optique de bande interdite sur ITO 578

- récupération des spectres de transmission sur un tableur (Excel), conversion : calcul de l'énergie des photons  $h\nu = hc/\lambda e$  (en eV),
- obtention de  $\text{Ln}(T_{gl}/T_{vnu})$  en divisant les transmissions globales (couche + substrat en verre) par les transmissions du substrat nu,
- en tenant compte (éventuellement) du coefficient composite de réflexion  $C$  (voir la discussion en 1.5.3 ci-après), calcul de  $\alpha_{ito} = [C(h\nu) - \text{Ln}(T_{gl}/T_{vnu})]/d_{ito}$  (24),
- tracé du graphe  $(\alpha_{ito}h\nu)^2 = f(h\nu)$  (figure II-11), ou  $(\alpha_{ito}h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ ,
- recherche de la partie rectiligne et extrapolation jusqu'à  $\alpha_{ito}h\nu = 0$ , ce qui fournit la valeur de  $E_{g\text{-op}}$  (ou  $E'_{g\text{-op}}$ ). Cette dernière tâche est facilitée par les fonctionnalités du tableur Excel. Après choix, et recopie dans une série séparée, d'une tranche de valeurs de  $(\alpha_{ito}h\nu)^2$  (symboles carrés sur le graphe figure II-11), la fonction "tendance / linéaire" permet de tracer la droite de régression correspondante. Deux options permettent en outre d'afficher sur le graphe l'équation  $y = ax + b$  de cette droite de régression et le paramètre  $R^2$  qui mesure de 0 à 1 la qualité de l'accord. La fonction "droitereg" permet de récupérer les valeurs de  $a$  et  $b$  dans le tableur pour un calcul automatique de  $E_{g\text{-op}}$ .

Par essais et erreurs, on optimisera le choix de la tranche de valeurs pour obtenir  $R^2$  maximum.

### 1.5.3 Discussion

- Bande interdite de ITO cristallin ou de ITO amorphe

Compte tenu des théories rappelées ci-dessus, il faut décider si l'on cherche  $E_{g\text{-op}}$  (ITO cristallisé) ou  $E'_{g\text{-op}}$  (ITO amorphe). En fait, après recuit par

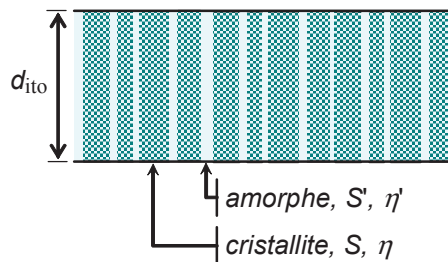


figure II-12a : structure colonnaire

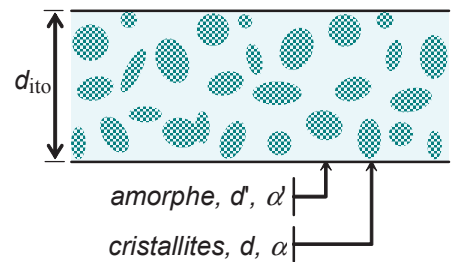


figure II-12b : structure dispersée



exemple, une couche d'ITO est au mieux polycristalline, avec des zones désordonnées (joints de grains) entre les microcristaux. Réciproquement, une couche amorphe peut comporter des germes de cristallisation dispersés.

Schématiquement, deux phases cohabitent et deux modèles limites peuvent représenter la couche (l'un ou l'autre prépondérant suivant son mode d'élaboration) :

Dans un modèle colonnaire (îlots cristallins épais comme la couche, entourés d'amorphe, *figure II-12a*), l'atténuation  $\eta_{ito}$  de l'intensité lumineuse dans la couche sera la somme des atténuations des phases cristalline et amorphe  $\eta$  et  $\eta'$ , pondérées par les sections respectives  $S$  et  $S'$  ( $S + S' = 1$ ) :  $\eta_{ito} = S \eta + S' \eta' = S \exp(-\alpha d_{ito}) + S' \exp(-\alpha' d_{ito})$ .

Dans un modèle dispersé (analogue à une solution, *figure II-12b*) le coefficient d'atténuation  $\alpha_{ito}$  sera la somme des coefficients d'atténuation respectifs pondérés par les épaisseurs relatives de chaque phase :  $\eta_{ito} = \exp[(-\alpha d - \alpha' d') d_{ito}]$ , avec  $d + d' = 1$ .

Nous constatons sans surprise que, pour une même couche,  $\alpha_{ito}$  suit un comportement "cristallin" (simulé à partir de (25)) à forte énergie (*figure II-13*;  $h\nu > 4$  eV), et "amorphe" (simulé à partir de (26)) aux énergies plus faibles (*figure II-13*; 3,6 – 4,2 eV).

Cependant, pour ITO 578 par exemple (qui est essentiellement amorphe), avec  $\alpha_{ito}$  en échelle logarithmique (*figure II-13*), nous n'obtenons pas une droite entre 3 et 4 eV contrairement à ce qui est rapporté par I. Hamberg et C.G. Granqvist ("Urbach tail" d'une couche cristalline, *figure 35* de la référence [3]). En dessous de 3,6 eV, nous devons reconnaître que l'effet "Urbach tail", l'effet des interférences, et la transition amorphe (relation 26) sont difficiles à déconvoluer, et changent l'allure de la courbe d'une couche à l'autre.

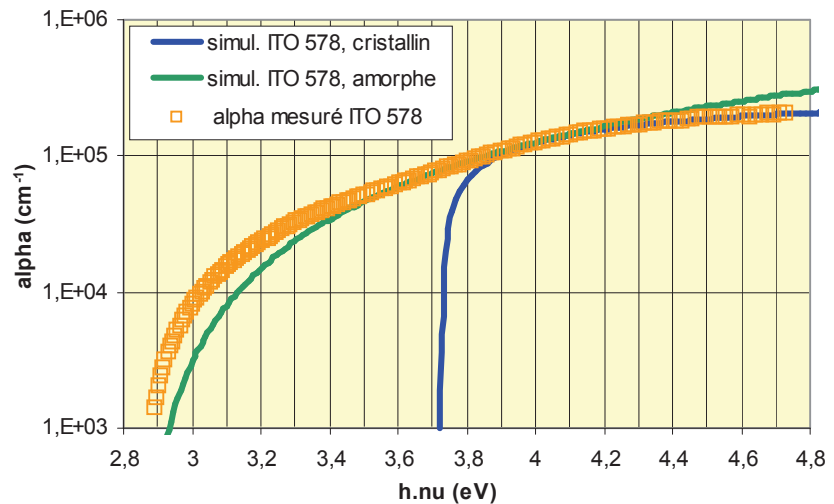


figure II-13 : ITO 578, simulations du coefficient d'absorption en UV

D'ailleurs, à propos de couches d' $\text{In}_2\text{O}_3$  amorphe (et d'ITO amorphe) déposées sur  $\text{SiO}_2$ , J.R. Bellingham *et al* [29] développent une approche plus radicale. Constatant que la relation  $\alpha_{ito} h\nu = f(h\nu)$  est pratiquement linéaire entre 3,5 et 5,5 eV [figure 9 de la référence 29], et arguant que la structure de bande d' $\text{In}_2\text{O}_3$  (amorphe) est mal connue, ils remettent en cause le bien fondé de la relation de Tauc (26) (l'exposant de la relation serait proche de 1). La *figure II-14*

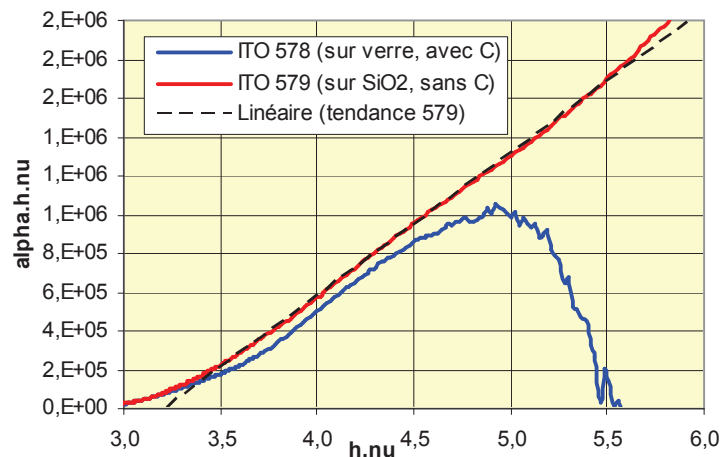


figure II-14 : graphe suivant Bellingham et al. montrant la dépendance linéaire de  $\alpha h\nu$  avec l'énergie sur ITO 579

confirme cette relation linéaire sur notre couche ITO 579 (sur SiO<sub>2</sub>). Les auteurs considèrent que, dans la transition "amorphe", le vecteur d'onde  $k$  n'est que faiblement altéré (de 10 à 20 %) en raison de la faible diffusion des électrons de la bande de conduction par le désordre structural. En conséquence, les transitions amorphe et cristalline ont une allure voisine. Ainsi, la recherche d'une "largeur de bande interdite amorphe" serait vaine sur nos couches d'ITO (majoritairement amorphes). Néanmoins, ils acceptent d'utiliser la relation (25) (avec l'exposant 1/2) pour déterminer  $E_{g-op}$ , à titre d'approximation, et "faute d'un modèle correct".

La détermination de la largeur de bande interdite  $E_{g-op}$  est encore compliquée par une étude récente qui concerne au premier chef l'oxyde d'indium cristallin [30]. Par des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [31], et par des expériences de spectroscopie de rayons X, les auteurs concluent que la largeur de bande interdite fondamentale  $E_g$  est de 2,9 eV. Mais que les premières transitions donnant une absorption notable proviennent de la Bande de Valence, à 0,8 eV en dessous du maximum de la B.V. Les transitions directes provenant de la partie supérieure de la B.V. (*i.e.* d'énergie de 2,9 à 3,7 eV) seraient fortement inhibées pour des raisons de symétrie. Cependant, une autre étude plus récente [32], par DFT également, ne reprend pas ces conclusions et semble plutôt confirmer la structure de bande de J.C.C. Fan et J.B. Goodenough (*cf.* § 1.2.1.3 et *figure I-6*) [33].

En revenant donc à notre première approche, le mode opératoire du § 1.5.2 fournit une valeur de  $E'_{g-op}$  (amorphe, relation (26), à partir de la bande 3,6 – 4,2 eV). Pour un film d'ITO principalement amorphe, brut de dépôt dans nos conditions standard, nous obtenons :  $E'_{g-op} = 2,7 \pm 0,2$  eV (dans le bleu donc). Dans des conditions voisines, S. Ray *et al.* [34] ont mesuré  $E'_{g-op} = 2,95$  eV. Ces valeurs sont à interpréter avec beaucoup de prudence.

Dans la zone de fortes énergies ( $h\nu > 4$  eV), nous admettrons pour notre part que les transitions "cristallines" et "amorphes" sont bien séparées (*figure II-13*) et que  $\alpha_{ito} = \alpha$  (au moins dans la zone à extrapoler). Nous suivrons alors la quasi-totalité des auteurs [*cf.* *tableau II-5*] qui ne considère uniquement que  $E_{g-op}$ , quelles que soient les conditions de synthèse et la microstructure de leur couche. (Souvent, comme le notent [29], parce que la valeur du "band gap optique"  $E_{g-op}$  de ITO cristallin permet de caractériser le peuplement de la bande de conduction grâce à l'effet Burstein–Moss ; nous développerons ce point au *chapitre V*). Sur nos couches d'ITO optimisées, brutes de dépôt, nous obtenons typiquement  $E_{g-op} \simeq 3,8$  eV [16] par la relation (25).

- *Autres biais éventuels*

Avant d'appliquer le mode opératoire du § 1.5.2 pour déterminer  $E_{g-op}$ , il convient de s'assurer que nous traitons bien le coefficient d'absorption  $\alpha$  réel de la transition étudiée.

- toute rugosité de surface se traduira par de la diffusion, qui diminuera la lumière reçue par le détecteur (*figure II-4*) et faussera  $\alpha_{ito}$ . L'effet sera identique avec une concentration éventuellement trop élevée éventuelle de particules opaques (métalliques, SnO<sub>x</sub>) dans la couche. Cependant, contrairement à celles obtenues par d'autres [33,35-40], nos couches ne présentent pas ces défauts [16].
- nous avons calculé  $E_{g-op}$  pour les 5 couches déjà étudiées au paragraphe 1.4.4, avec et sans le coefficient  $C$ . Nous constatons ici également (*tableau II-4*) que l'influence du coefficient  $C$  sur la largeur de bande interdite est limitée ( $\leq 0,02$  eV). La plupart des calculs de  $E_{g-op}$  ont donc été réalisés en prenant  $C = 0$ .

tableau II-4 : impact du coefficient composite de réflexion sur  $E_{g-op}$

ITO n°	47 (brut)	71	108	166	578
$E_{g-op}$ (eV), $C = 0$	3,75	3,78	3,82	3,85	3,72
$E_{g-op}$ (eV), avec $C$	3,77	3,79	3,84	3,86	3,73

- comme nous le verrons au § 2, lorsque le nombre de porteurs  $n$  est très élevé, la fréquence plasma devient proche du visible et l'on assiste au noircissement de la couche. Les transitions intra-bande ne peuvent donc plus être considérées comme suffisamment séparées de la transition inter-bande,  $\alpha_{ito}$  devient mixte.
- certains auteurs utilisent une formule tronquée (tableau II-5), et tracent  $\alpha^2 = f(h\nu)$ . Dans le principe, on obtient toujours  $\alpha^2 = 0$  pour  $h\nu = E_{g-op}$ . Mais cette façon de procéder modifie la portion de courbe choisie rectiligne, et provoque donc une erreur sur la valeur de  $E_{g-op}$ . Nous avons obtenu des valeurs systématiquement plus faibles d'environ 0,2 eV en utilisant la formule tronquée sur nos couches.
- Enfin, la technique de recherche d'une partie rectiligne et d'extrapolation sur le graphe est parfois délicate. A titre d'illustration, la figure II-15 présente trois déterminations de  $E_{g-op}$  sur ITO 579. Pour un écart minime du paramètre de qualité  $R^2$ , la valeur de  $E_{g-op}$  trouvée peut varier de  $\pm 0,1$  eV.

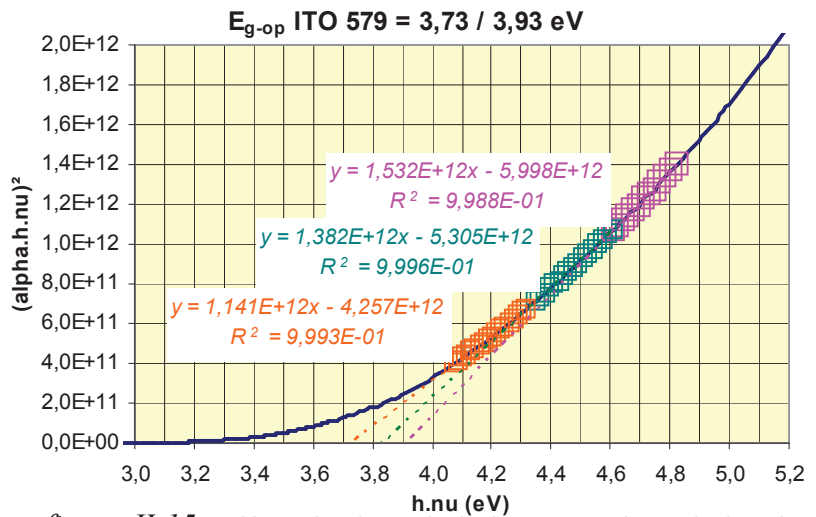


figure II-15 : déterminations de la largeur optique de bande interdite sur ITO 579

- Cet exemple appelle une autre remarque : l'utilisation d'un substrat en silice pure fournit une courbe bien définie à des énergies supérieures à 4,5 eV, ce qui n'est pas le cas avec un substrat en verre Corning 1737 (figure II-11). On peut alors se demander si, dans certains cas, la dégradation de la qualité de la courbe à haute énergie sur verre ne dégrade pas artificiellement le paramètre de qualité  $R^2$ . En d'autres termes, une couche possédant une valeur intrinsèque élevée de  $E_{g-op}$ , se verrait attribuer une valeur plus faible suite au choix erroné d'une portion de courbe "rectiligne" située à des énergies trop faibles. Après réexamen de nos valeurs de  $E_{g-op}$  déterminées à partir de valeurs de  $\alpha_{ito}.h\nu$  à des énergies supérieures à 4 eV, l'erreur correspondant à cette remarque ne dépasse pas 0,1 eV (cf. par ex. : figures II-11 et II-15 :  $E_{g-op} = 3,73$  et 3,83 eV pour deux couches du même dépôt).



Les difficultés soulignées ci-dessus expliquent probablement en partie la grande dispersion des valeurs de  $E_{g-op}$  relevées dans la littérature, comme le montrent les exemples du tableau II-5.

tableau II-5 : valeurs de la largeur optique de bande interdite de l'ITO dans la littérature (exemples)

Auteurs	$E_{g-op}$ (eV)	Formule utilisée	Méthode d'élaboration
Hai Ning Cui <i>et al.</i> [40]	3,32 – 3,69	$\alpha = A (h\nu - E_{g-op})^{1/2}$	DC Magn. Sputt., $\theta$ ambiante
S. Boycheva <i>et al.</i> [41]	3,35 – 3,5	$\alpha h\nu = A (h\nu - E_{g-op})^{1/2}$	RF Sputt., 25/290°C
Wen-Fa Wu <i>et al.</i> [42]	3,57 – 3,8	$\alpha = A (h\nu - E_{g-op})^{1/2}$	RF Magn. Sputt., 60 / 90°C
T.C. Gorjanc <i>et al.</i> [43]	3,6 – 3,8	?	?
M. Purica <i>et al.</i> [44]	3,63 – 3,86	$\alpha h\nu = A (h\nu - E_{g-op})^{1/2}$	Evap. réactive, recuit 450°C
Keran Zhang <i>et al.</i> [45]	3,73 – 3,88	$\alpha = A (h\nu - E_{g-op})^{1/2}$	RF Magn. Sputt., $\theta$ amb., H <sub>2</sub>
S.H. Keshmiri <i>et al.</i> [46]	3,75	?	?
H. Kim <i>et al.</i> [47]	3,76 – 4,20	$\alpha h\nu = A (h\nu - E_{g-op})^{1/2}$	Laser pulsé, 250°C
Seon Soon Kim <i>et al.</i> [48]	3,8 – 3,9	$\alpha = A (h\nu - E_{g-op})^{1/2}$	Sol-Gel
Chaun Gi Choi <i>et al.</i> [49]	3,8 – 4,0	?	DC Magn. Sputt., 250°C
J. Ma <i>et al.</i> [50]	3,89	$\alpha h\nu = A (h\nu - E_{g-op})^{1/2}$	Evap. réactive, 80/240°C
Z.B. Zhou <i>et al.</i> [51]	3,90 – 4,05	$\alpha = A (h\nu - E_{g-op})^{1/2}$	Spray ultra-sons, dopé F
S. Bhagwat <i>et al.</i> [23]	4,1(3,9–4,15)	?	DC Magn. Sputt., $\theta$ ambiante
M. Losurdo <i>et al.</i> [52]	4,09 – 4,38	$\alpha = A (h\nu - E_{g-op})^{1/2}$	Pulvérisation et évaporation
M. Bender <i>et al.</i> [53]	4,27 – 4,57	Forouhi–Bloomer [6]	DC Magn. Sputt. recuit 200°C

## 1.6 Conclusion

Les spectres de transmission UV-visible des couches d'ITO présentent l'avantage de pouvoir s'enregistrer rapidement et simplement, sans destruction de la couche analysée. Ils véhiculent de nombreuses informations sur les couches, et nous avons décrit leur exploitation directe.

Cependant, des difficultés tant théoriques que pratiques, et les incertitudes sur les transmittances en UV, particulièrement en dessous de 276 nm ( $> 4,5$  eV), ne permettent pas une détermination rigoureuse de l'indice de réfraction  $n_{ito}$  dans cette zone.

L'extraction de la largeur de bande interdite  $E_{g-op}$  (suivant J. Tauc) est une technique très répandue. Mais elle est à interpréter avec prudence, et les résultats publiés sur l'ITO sont divers. Moyennant quelques précautions, nous estimons avoir déterminé cette valeur à 0,1 eV près sur nos substrats en verre.

On pourra se reporter à deux articles de revue de I. Hamberg et C.G. Granqvist [3] et de T.J. Coutts *et al.* [22]. Ces auteurs soulignent la nécessité d'une évaluation soignée des données brutes de spectrophotométrie.

Pour plus de précision, des méthodes (plus complexes) de simulation et de fit sont souvent pratiquées. Elles reposent sur une combinaison de mesures en transmission normale et en réflexion quasi-normale [6,9], ou sur l'ellipsométrie. Elles font appel à des logiciels évolués, mais elles diffèrent par les modèles de fonction diélectrique utilisés, plus élaborés, mais qui restent imparfaits [6,9,19] (par ex.: A.R. Forouhi et I. Bloomer [6] utilisent une définition inhabituelle de  $E_{g-op}$  situé au minimum de  $\kappa$ , sans extrapolation, ou encore l'exposant des formules (24) ou (25) est pris comme paramètre ajustable).

Sur trois couches d'ITO, en collaboration avec J. Benhlal (laboratoire LENS, INSA de Rennes), S. Vigneron [16] a pu vérifier la bonne concordance entre les valeurs de  $E_{g-op}$  obtenues par extrapolation à partir des spectres UV-visible (suivant la méthode de J. Tauc explicitée ci-dessus au § 1.5.2) et celles obtenues après plusieurs simulations et fits à partir de données d'ellipsométrie spectroscopique.

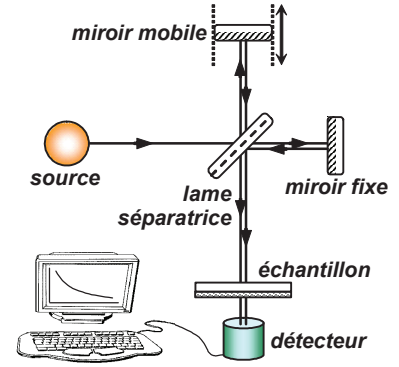
## **2 Exploitation des spectres de transmission IR : transitions intra-bande**

### **2.1 Paramètres expérimentaux**

Les caractéristiques des couches d'ITO et du substrat en verre Corning ont été précisées au paragraphe 1.1.

- *Spectrophotomètre Perkin-Elmer Spectrum BX :*

Le "Spectrum BX" est un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Il est essentiellement constitué d'un interféromètre de Michelson dont un des miroirs est mobile (*figure II-16*). Par interférence entre les deux faisceaux, la différence de chemin optique variable produit un signal temporel variable sur le détecteur. Ce signal est échantillonné vers l'ordinateur et converti en un spectre en fréquence (*i.e.* en nombre d'onde) via un algorithme de calcul de transformée de Fourier. Après enregistrement d'un spectre de référence, l'échantillon à caractériser est interposé devant le détecteur. La comparaison des signaux fournit le spectre de transmission de l'échantillon.



*figure II-16 : spectro-  
photomètre FTIR, schéma de  
principe*

L'appareil est maintenu sous tension en permanence. Les réglages suivants ont été appliqués :

résolution :	4 cm <sup>-1</sup>	vitesse de balayage :	0,3 cm.s <sup>-1</sup>
apodisation :	forte	interférogramme :	bidirectionnel
gain :	1	nombre de balayages :	8
étendue de mesure :	7144 ↔ 2000 cm <sup>-1</sup>	soit :	1,4 ↔ 5 μm

### **2.2 Eléments de théorie : modèle de Drude**

Les matériaux isolants et les semi-conducteurs sont généralement caractérisés par leur constante diélectrique  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ . Comme précédemment, on définit la permittivité relative  $\epsilon_r = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  et l'indice de réfraction complexe  $\mathcal{N} = n + i\kappa$  avec  $\epsilon_r = \mathcal{N}^2 = (n + i\kappa)^2$ .

$$\text{Alors :} \quad \epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad (1) \quad \text{et} \quad \epsilon_2 = 2n\kappa \quad (2)$$

$$\text{Réciproquement [22] : } n = \sqrt{\frac{1}{2}(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \frac{\epsilon_1}{2}} \quad (27) \quad \text{et} \quad \kappa = \sqrt{\frac{1}{2}(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \frac{\epsilon_1}{2}} \quad (28)$$

Les matériaux conducteurs (les métaux) sont caractérisés de préférence par leur conductivité électrique [12]  $\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2$ , avec [54]  $\sigma_1 = ne\mu_e$  (29), où  $n$  est la concentration des porteurs de charge,  $e$  la charge de l'électron, et  $\mu_e$  sa mobilité ("de dérive" ou "de conduction"). Pour analyser les propriétés d'un conducteur médiocre tel que l'ITO, il devient utile de considérer les grandeurs des deux types.

En langage quantique, le proche infrarouge est dominé par les transitions électroniques internes à la bande de conduction. Cependant, le modèle de Drude [55,56], bien qu'il repose sur une interprétation dépassée depuis l'avènement de la mécanique quantique, reste le modèle

de référence pour expliquer le comportement électrique des métaux et leurs propriétés optiques dans l'infrarouge.

Dans ce modèle, les porteurs de charge de la bande de conduction sont considérés comme dérivant librement sous l'effet d'un champ électrique  $\mathbf{E}$  appliqué, mais ils sont soumis à une force de freinage visqueux qui résulte des collisions entre les électrons et le réseau :

$$\mathbf{f} = -\frac{m_c^*}{\tau} \frac{d\mathbf{x}}{dt},$$

où :  $\mathbf{x}$  est le vecteur position d'un électron,  $\tau$  est la durée moyenne entre deux collisions (c'est également la constante de temps de relaxation de la vitesse des électrons quand le champ électrique n'est plus appliqué [54]),  $m_c^*$  est la masse effective de l'électron dans la bande de conduction.

En régime établi, si  $\mathbf{E}$  est constant, la vitesse de dérive des électrons l'est aussi. En posant :  $\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mu\mathbf{E}$ , la mobilité des électrons est [54] :  $\mu_e = e\tau / m_c^*$  (30)

En fréquence, quand le champ électrique imposé par un rayonnement incident est de la forme  $\mathbf{E}(\omega) = E_0 \sin \omega t$ , l'équation du mouvement du "gaz" d'électrons quasi-libres s'écrit :

$$m_c^* \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = e\mathbf{E} - \frac{m_c^*}{\tau} \frac{d\mathbf{x}}{dt} \quad (31)$$

La résolution de l'équation (31) et l'application des relations de Maxwell dans un milieu non magnétique et isotrope [12,22] conduisent aux expressions suivantes de la conductivité et de la fonction diélectrique :

$$\sigma_1(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m_c^*} \left( \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \right) \quad (32)$$

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_\infty \left[ 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)} \right] \quad (33) \quad \text{avec} \quad \omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m_c^*} \quad (34)$$

où  $\omega_p$  est la "pulsation plasma". En traduisant en longueur d'onde, la "longueur d'onde plasma" est :  $\lambda_p = 2\pi c / \omega_p$ . Le facteur  $\varepsilon_\infty$  est introduit pour prendre en compte la constante diélectrique de l'ensemble des charges positives [3,22,57]. En séparant les parties réelle et imaginaire de  $\varepsilon_r$ , nous obtenons :

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty \left[ 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + 1/\tau^2} \right] \quad (35) \quad \text{et} \quad \varepsilon_2(\omega) = \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2}{\omega\tau(\omega^2 + 1/\tau^2)} \quad (36)$$

Quand  $\omega\tau \gg 1$  (vers l'UV), nous retrouvons les formules plus généralement citées [22]:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \quad (37) \quad \text{et} \quad \varepsilon_2(\omega) = \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2}{\omega^3 \tau} \quad (38)$$

Par analogie avec l'oscillateur de Lorentz, le terme  $1/\tau^2$  apparaît alors comme un terme d'amortissement, que nous pouvons considérer constant pour une analyse qualitative [3]<sup>‡</sup>, bien que [17] aient obtenu une meilleure simulation en le considérant dépendant de la fréquence.

Parmi les relations qui découlent du modèle de Drude, nous pouvons encore écrire [12] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \sigma_1 / \omega \varepsilon_0 \quad (39)$$

Ainsi, l'indice d'extinction  $\kappa$  et le coefficient d'absorption  $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$  sont directement liés (via (2) et (39)) à la partie réelle  $\sigma_1$  de la conductivité électrique. Il convient toutefois de souligner que la mesure de la conductivité électrique est habituellement statique ou quasi-statique, alors que l'absorption concerne les fréquences optiques.

### 2.3 Simulations numériques

Nous pouvons maintenant tracer l'allure du spectre de transmission  $T(\lambda)$  d'une couche d'ITO dans le proche IR.

Pour ce faire, nous prendrons comme valeurs de concentration de porteurs et de mobilité les valeurs de  $n$  et  $\mu_H$  fournies par les caractérisations des couches par effet Hall (voir le chapitre III). Les valeurs des constantes  $\varepsilon_\infty$  et  $m_c^*$  seront empruntées à I. Hamberg et C.G. Granqvist [3], soit :  $\varepsilon_\infty = 3,95$  ;  $m_c^* = 0,35 m_e$  ( $m_e$  étant la masse de l'électron).

La relation (34) fournit  $\omega_p$ , (30) fournit  $\tau$  et le terme d'amortissement  $1/\tau^2$  ; nous pouvons calculer  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  par (35) et (36), puis les indices de réfraction et d'extinction  $n_{ito}$  et  $\kappa_{ito}$  par (26) et (27). Nous obtenons alors le coefficient de réflexion de Fresnel sur une couche

d'ITO :  $\mathcal{R}_{ito} = \frac{(1-n_{ito})^2 + \kappa_{ito}^2}{(1+n_{ito})^2 + \kappa_{ito}^2}$  (7), et le coefficient d'absorption de la loi de Beer-Lambert :  $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$  (3).

En restant dans le cadre d'une discussion qualitative, nous ferons abstraction de l'influence du substrat et nous simplifierons les calculs en considérant une couche d'ITO d'épaisseur semi-infinie et un observateur placé à la profondeur  $z = d_{ito}$  sous l'interface avec l'air (figure II-17). Nous négligerons en particulier les interférences, dont le premier ordre, pour  $\lambda = 2nd_{ito}$ , peut se situer dans le très proche IR.

Dans ces conditions, la réflectance de la couche s'identifie au coefficient de Fresnel :

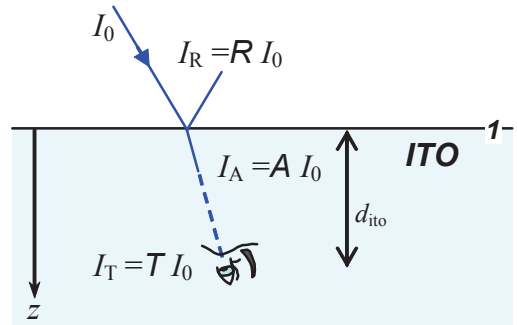


figure II-17 : transmission dans une couche semi-infinie, position de l'observateur

<sup>‡</sup> I. Hamberg et C.G. Granqvist définissent implicitement :  $\omega_p^2 = \omega_p'^2 - \gamma^2$ , avec  $\gamma = 1/\tau$ , où  $h\gamma/2\pi$  est une

"énergie de relaxation" de l'ordre de 0 à 0,2 eV, et  $\omega_p'^2 = \frac{n \cdot e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m_c^*}$  (34'). Alors les parties réelle et imaginaire

de  $\varepsilon_r$  se mettent sous la forme :  $\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty \left( 1 - \frac{\omega_p'^2 + \gamma^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right)$  (35'),  $\varepsilon_2(\omega) = \frac{\varepsilon_\infty \gamma}{\omega} \left( \frac{\omega_p'^2 + \gamma^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right)$  (36') (en

combinant les relations (14) à (17) de la référence [3]). Ainsi,  $\omega_p$  correspond plus précisément à la définition classique qui est : "la pulsation à laquelle  $\varepsilon_1$  s'annule et change de signe". En pratique, les valeurs de  $\omega_p$  (et de  $\lambda_p$ ) sont légèrement décalées, mais les expressions (35') et (36') restent équivalentes aux expressions (35) et (36).

$R = R_{ito}$ . La transmittance et l'absorbance à la profondeur  $d_{ito}$  sont respectivement :  $T = (1-R) \exp(-\alpha d_{ito})$ , et  $A = (1-R) (1 - \exp(-\alpha d_{ito}))$ .

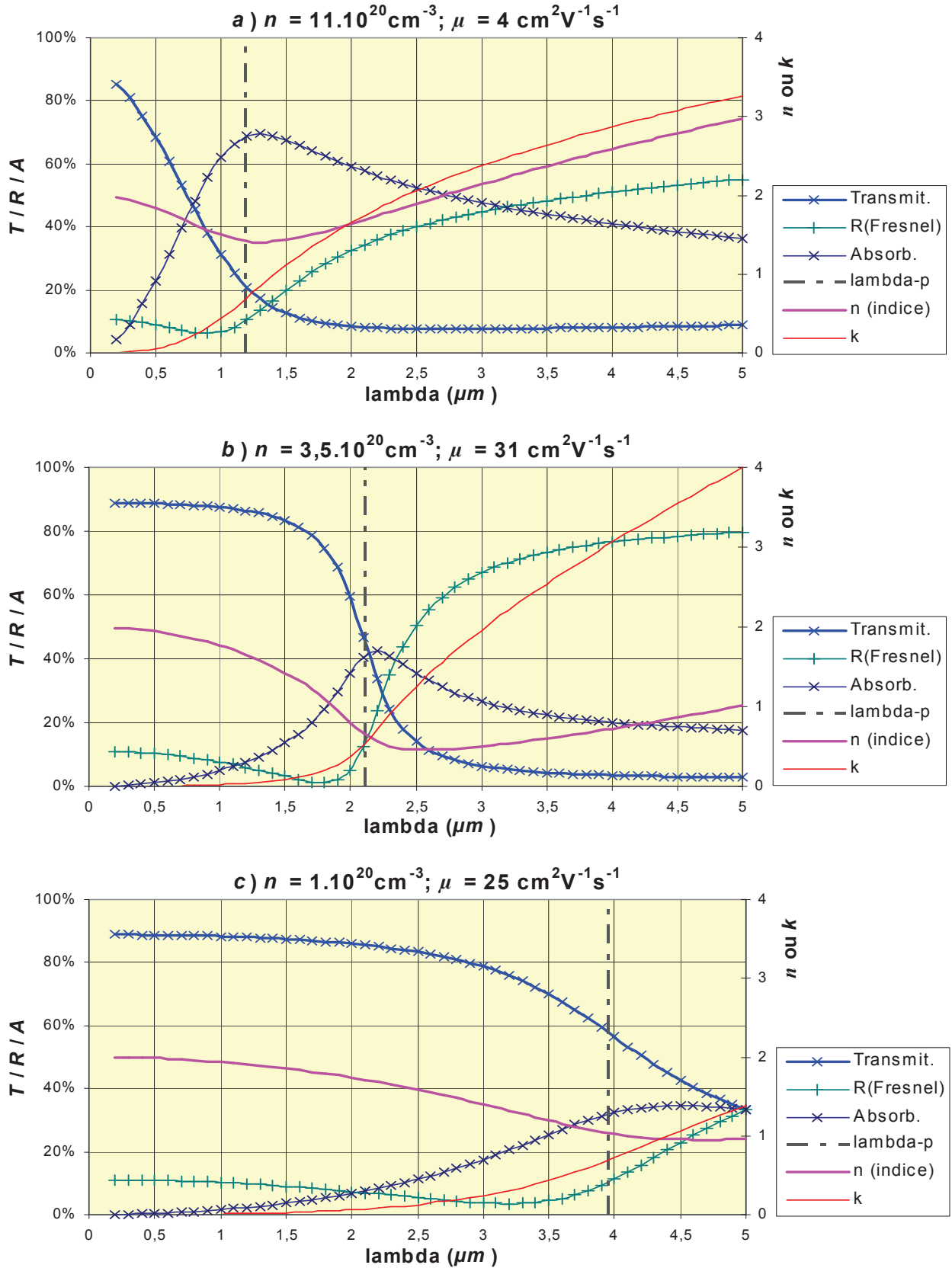


figure II-18 : spectres et indices (en fonction de la longueur d'onde) simulés suivant Drude pour trois couches typiques d'ITO : a) couche très déficiente en oxygène conductrice et noire, b) couche optimisée, c) couche peu déficiente en oxygène isolante et transparente.

Les graphes de  $T$ ,  $R$ ,  $A$ ,  $n_{ito}$ , et  $\kappa_{ito}$  ont été tracés sur la *figure II-18* en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  avec les paramètres  $n$  et  $\mu_H$  de trois couches typiques d'ITO : a) très déficiente en oxygène (noire à l'œil), b) optimisée, et c) peu déficiente en oxygène (isolante).



*figure II-19 : aspects visuels de trois couches d'ITO sur verre Corning 50x50 mm<sup>2</sup>: a) couche très déficiente en oxygène conductrice et noire, b) couche optimisée, c) couche peu déficiente en oxygène isolante et transparente. Le logo IETR est vu par transparence*

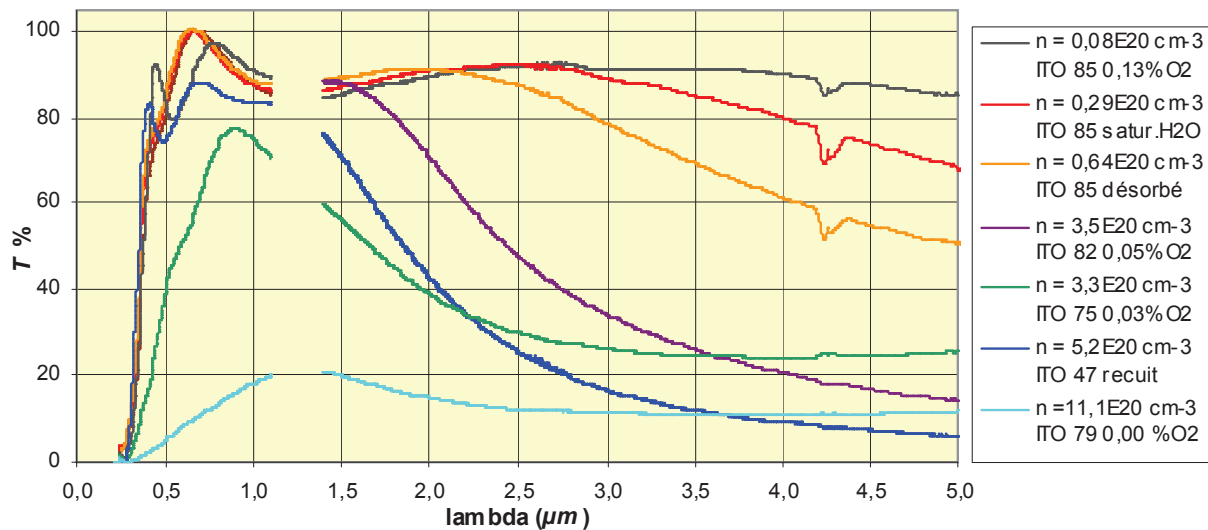
Leur aspect visuel a été photographié *figure II-19*. Les valeurs caractéristiques sont rassemblées dans le *tableau II-6* ci-dessous :

*tableau II-6 : paramètres caractéristiques de trois couches typiques d'ITO*

	$n$ (cm <sup>-3</sup> )	$\mu_H$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$\lambda_p$ (μm)	$\omega_p$ (s <sup>-1</sup> )	$\tau$ (s)	$\tau \omega_p$
a) c. noire	$11.10^{20}$	4	1,2	$1,6.10^{15}$	$0,8.10^{-15}$	1,3
b) c. optimisée	$3,5.10^{20}$	31	2,1	$0,89.10^{15}$	$6,2.10^{-15}$	5,5
c) c. isolante	$1.10^{20}$	25	3,95	$0,48.10^{15}$	$5.10^{-15}$	2,4

## 2.4 Spectres expérimentaux et discussion

La *figure II-20* présente des spectres de transmittance enregistrés sur différentes couches d'ITO de même épaisseur nominale ; leur concentration en porteurs mesurée par effet Hall, ainsi que la proportion d'oxygène dans le gaz de procédé pendant leur dépôt ou les traitements subis sont indiqués. Les spectres infrarouges ont été convertis en longueur d'onde pour les raccorder aux spectres UV-visible (bien que les gammes spectrales des deux appareils ne se recouvrent pas). Malgré les simplifications faites, nous constatons que les



*figure II-20 : couches d'ITO 200 nm, déposées à 36 W : transmittances UV-visible et IR suivant les concentrations de porteurs*



spectres IR simulés (figure II-18) ont une allure conforme à celle des spectres réels.

Sur la figure II-18, dans les cas *b*) et *c*), nous remarquons que la transmittance simulée reste constante et élevée (proche de 90%) jusqu'à l'infrarouge. Par contre, dans le cas *a*), la décroissance de  $T$  est largement entamée dès le visible. Elle s'accompagne d'une forte absorbance  $A$ . Nous pouvons distinguer deux causes à ce phénomène :

- la longueur d'onde plasma  $\lambda_p$  se rapproche du visible quand la concentration de porteurs  $n$  augmente, mais compte tenu de la variation de  $\lambda_p$  en  $1/\sqrt{n}$ ,  $n$  pourrait augmenter jusqu'à  $25.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  environ, avant que  $\lambda_p$  n'atteigne le rouge (en accord avec [58]).
- comme le montre la comparaison entre les cas *a*) et *b*), l'amortissement dû à la faible mobilité  $\mu_e$ , contribue à la diminution de la transmittance dans le visible, en étalant la marche. La faible mobilité favorise également un pic d'absorbance plus élevé [22].

Sur les spectres réels (figure II-20) nous observons la même évolution de la transmittance en IR. Naturellement, nous attribuons cette évolution aux variations de  $n$  et de  $\mu_e$ .

En outre, nous observons une "contamination" progressive des spectres UV-visible par les spectres IR pour les couches très pauvres en oxygène, au delà de la couche optimisée ITO 82 (les ondulations dans le visible sont dues aux interférences). Ainsi, contrairement aux hypothèses de I. Hamberg et C.G. Granqvist [3], les transitions inter-bande et les transitions intra-bande conjuguent leurs effets dans ces couches non optimisées. Les coefficients d'absorption inter-bandes  $\alpha_{\text{interb}}$  et intra-bande  $\alpha_{\text{drude}}$ , se superposent. En pratique, nous considérerons comme négligeable la contribution intra-bande à un spectre UV tant que la couche d'ITO restera transparente à l'œil.

Le noircissement des couches d'ITO trop déficitaires en oxygène est souvent noté dans la littérature. Pour l'expliquer certains auteurs invoquent la précipitation de particules métalliques (In, Sn) [35-38] ou d'oxydes d'étain ( $\text{SnO}_x$ ) [33,40]. Cependant, S. Ababou et S. Vigneron [16] qui ont caractérisé nos couches par XPS n'y ont pas décelé la présence d'indium ou d'étain métallique, résultat qui confirme les travaux de T. Szörényi *et al.* sur de l'ITO commercial [59]. Le phénomène, décrit ci-dessus, de glissement vers l'UV de l'absorption et de la réflexion de Drude, sous le double effet d'une forte augmentation du nombre de porteurs  $n$  et d'une mobilité  $\mu_e$  réduite, nous paraît suffisant pour expliquer ce noircissement.

## 2.5 Conclusion

Nous ne disposons pas d'une technique d'extraction directe des indices  $n$  et  $\kappa$  à partir des spectres de transmission IR. C'est pourquoi ces spectres n'ont pas fait l'objet d'une collecte aussi systématique que les spectres de transmission UV-visible.

De plus, nos simulations restent qualitatives car nous avons dû faire abstraction du substrat, choisir des valeurs de constantes ( $\epsilon_\infty$ ,  $m_c^*$ ) tirées de la littérature, et assimiler la mobilité  $\mu_e$  aux fréquences optiques à la mobilité de Hall  $\mu_H$ .

Cependant l'analyse des transitions intra-bande à l'aide du modèle de Drude permet d'expliquer l'allure des spectres de transmission des couches d'ITO par leur concentration de



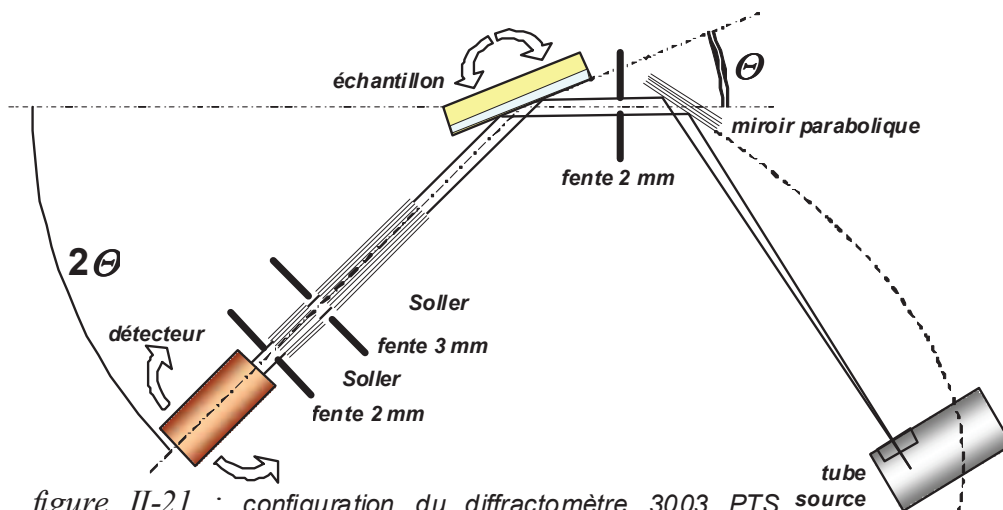
porteurs  $n$  et par leur mobilité  $\mu_e$ . Elle fournit également une interprétation utile du noircissement des couches.

Comme le remarquent T.J. Coutts *et al.* [22], une conséquence logique de cette étude du noircissement est que la recherche d'une conductivité électrique maximum de l'ITO ( $\sigma_1 = ne\mu_e$ ) passe par l'optimisation de la mobilité plutôt que par une augmentation du nombre de porteurs. Cette voie est explorée, par exemple, en remplaçant l'étain par W ou Mo [60,61].

### 3 Diffraction des rayons X

#### 3.1 Configuration du diffractomètre

Les diagrammes de diffraction de rayons X (DRX) des couches d'ITO ont été obtenus sur un appareil Seifert 3003 PTS, configuré suivant la *figure II-21*.



*figure II-21 : configuration du diffractomètre 3003 PTS (vue de dessus). Nota : les fentes de Soller courtes sont représentées verticales pour une meilleure lisibilité du schéma*

Le rayonnement X est produit par l'impact d'un faisceau d'électrons (40 kV, 40 mA) focalisé sur une anode en cuivre refroidie par circulation d'eau. Le faisceau de RX émis, faiblement divergent, provient d'un segment vertical haut de 12 mm (*line focus*). Il sort du tube source au travers d'une fenêtre en béryllium. Pour conserver une plus grande intensité aucun filtre  $\beta$  en nickel n'est placé sur le trajet. Les raies  $\text{Cu K}\alpha_1$  (1,5405 Å) et  $\text{Cu K}\alpha_2$  (1,5443 Å) ne sont pas séparées. Aussi, pour les calculs, nous utiliserons la longueur d'onde moyenne pondérée  $K\bar{\alpha}$  de 1,5418 Å.

Un "miroir" parabolique multicouche permet d'obtenir un faisceau intense, quasiment monochromatique et parallèle. Ce composant agit par diffraction suivant la loi de Bragg. Seuls les photons de longueur d'onde  $K\bar{\alpha}$  sont diffractés dans une direction symétrique à celle des photons incidents, comme par simple réflexion. Le rayonnement  $\text{Cu K}\beta$  et le fond continu sont bloqués. La courbure parabolique de ce "miroir" assure en outre la fonction de collimation.

La divergence du faisceau primaire est réduite à moins de  $0,03^\circ$  ; en sortie de miroir la largeur du faisceau est 1,5 mm. Une fente de 2 mm positionnée avant l'échantillon renforce la pureté du faisceau.

L'échantillon et le bras qui supporte le détecteur sont montés sur des goniomètres à mouvement continu contrôlés par ordinateur. Lorsque la surface de l'échantillon forme l'angle

$\theta$  avec le faisceau incident, le détecteur est aligné sur l'angle  $2\theta$ . Les valeurs angulaires  $\theta$  et  $2\theta$  sont lues par encodage optique.

Le faisceau diffracté traverse successivement :

- un bloc de fentes de Soler verticales longues. Ces fentes parallèles, constituées d'un matériau non réfléchissant, limitent le bruit de fond.
- une fente verticale de 3 mm,
- un bloc de fentes de Soler horizontales courtes, pour limiter la divergence verticale,
- une fente verticale de 2 mm.

Le détecteur à scintillation est situé à 280 mm de l'échantillon.

En acquisition, le balayage de l'angle  $2\theta$  se fait de 10 à 65°, par pas de 0,01°, avec un temps d'acquisition de 4 s par pas, pour un bon rapport signal / bruit.

### 3.2 Formation des diagrammes de diffraction (résumé)

De par leur courte longueur d'onde et leur grande énergie, les rayons X sont pénétrants. Les photons X interagissent avec les électrons des couches atomiques profondes. Certains photons subissent une diffusion élastique, c'est-à-dire qu'ils sont déviés tout en conservant leur énergie, donc leur longueur d'onde.

Dans un cristal, chaque atome (plus exactement son cortège électronique) agit comme un centre de diffusion des rayons X. Considérons deux rayons parallèles qui tombent sur deux atomes voisins  $A_1$  et  $A_2$  d'un même plan réticulaire (identifié par ses indices de Miller  $(h\ k\ l)$ ) (figure II-22a). Ils forment l'angle  $\theta$  avec le plan. Il est aisé de montrer que les rayons qui repartent de chaque atome, dans le plan d'incidence et déviés de  $2\theta$ , restent en phase avec les rayons incidents (quel que soit  $\theta$  à ce stade). Cette direction est privilégiée par interférences constructives, on parle de "réflexion" sur le plan réticulaire.

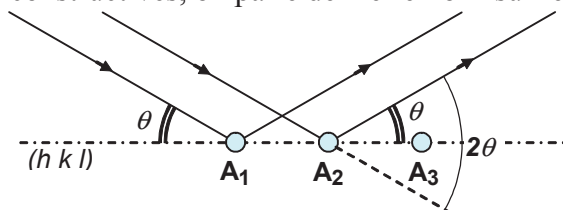


figure II-22a : réflexion de rayons X sur un plan réticulaire

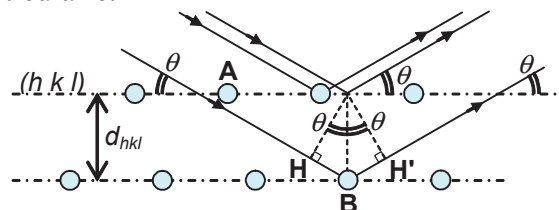


figure II-22b : diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires

Considérons maintenant une famille de plans parallèles (figure II-22b) séparés par la distance  $d_{hkl}$ . La différence de marche entre les rayons réfléchis sur le plan A et sur le plan B est  $HB + BH' = 2 d_{hkl} \sin \theta$ . A chaque fois que cette différence de marche sera égale à un nombre entier de longueurs d'onde  $\lambda$ , les rayons réfléchis par les plans A et B donneront des interférences constructives, et l'intensité des rayons déviés de  $2\theta$  sera notable. D'où la formule de Bragg, nous obtiendrons un faisceau diffracté si :

$$2d_{hkl} \sin \theta = m\lambda \quad (40)$$

(où  $m$ , entier, est l'ordre de diffraction)

Pendant le balayage en rotation d'une poudre cristallisée ou d'un échantillon polycristallin, différents plans réticulaires, appartenant à des cristallites d'orientations différentes, remplissent successivement la condition de Bragg pour la longueur d'onde  $K\alpha$ . Nous obtenons un diagramme de raies (figure II-23) à des déviations  $2\theta$  caractéristiques de la structure du cristal, chaque raie correspondant à une famille de plans réticulaires. Notons que

la bissectrice de l'angle  $2\theta$  est alors parallèle au plan réticulaire ( $h k l$ ) (figure II-22a), et que la distance  $d_{hkl}$  est mesurée suivant la normale à ce plan (figure II-22b).

Quand l'échantillon est en feuille ou en couche mince, et si le diffractomètre est configuré suivant la figure II-21, l'angle  $\theta$  est confondu avec  $\Theta$ , le détecteur situé en  $2\Theta$  sélectionne les réflexions en  $2\theta$ , les plans ( $h k l$ ) qui donnent des raies sont donc parallèles à la surface de l'échantillon.

### 3.3 Angle de diffraction : indexation des raies et paramètre de maille $a$

Sur un échantillon de poudre polycristalline, les grains présentent aléatoirement toutes les orientations possibles devant le faisceau. Pour chaque distance réticulaire  $d_{hkl}$ , il y aura donc dans la poudre des grains orientés de telle sorte que le plan ( $h k l$ ) forme l'angle  $\theta_{hkl}$  avec le faisceau pour satisfaire la relation (40). Les diagrammes de diffraction X des solides cristallisés sont rassemblés dans une base de données maintenue par l'ICDD (*International Centre for Diffraction Data*, anciennement "JCPDS"), et consignés sur des fiches (ex.: [62,63]), avec la valeur arbitraire 100 pour la hauteur du pic le plus intense. Le diffractomètre est équipé d'un logiciel d'analyse (*Analyse Rayflex V 2.285*) qui fournit une assistance pour réduire le bruit de fond, pour préciser le positionnement en  $2\theta$ , pour l'indexation des raies à partir des fiches, et pour la mesure de l'intensité et de l'aire des pics.

Dans une maille cubique comme celle de l'ITO, la formule (41) permet ensuite de remonter de chaque distance réticulaire  $d_{hkl}$  au paramètre de maille  $a$  :

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (41)$$

Le bon alignement de l'appareil, dans la configuration retenue, a été vérifié en enregistrant (avec un pas plus précis) le diagramme d'une poudre étalon de silicium, fournie par le constructeur. Le plan ( $111$ ) du Si diffracte à  $2\theta = 28,464^\circ \pm 0,003^\circ$  pour une valeur théorique de  $28,467^\circ$ . L'erreur correspondante sur  $2\theta$  est inférieure au pas choisi pour l'acquisition.

Un calcul d'erreur à partir de la relation (40) permet d'estimer l'erreur  $\Delta a$  sur  $a$  à partir de l'erreur  $\Delta 2\theta$  sur l'angle d'acquisition en  $2\theta$  :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = \frac{1}{2} \frac{\Delta 2\theta}{\tan \theta} \quad (42)$$

En prenant  $\Delta 2\theta = \pm 1$  pas, soit  $\pm 0,01^\circ$ , et avec  $a = 1,012$  nm (cf. chapitre V), nous trouvons :  $\Delta a = \pm 1,5 \cdot 10^{-4}$  à  $\pm 4,6 \cdot 10^{-4}$  nm entre les raies ( $622$ ) et ( $211$ ) de l'ITO (figure II-23).

Une erreur d'un autre type provient de l'éventuel mauvais positionnement en  $2\theta$  d'un pic peu intense et mal formé. Pour la réduire, nous n'avons retenu que des pics qui sortaient clairement du bruit de fond, et nous avons, au besoin, recalé les valeurs en  $2\theta$  des pics avec l'aide du logiciel. A l'issue de ce travail, pour un même diagramme brut, l'écart (absolu) moyen en  $2\theta$  d'une lecture à l'autre ou d'un opérateur à l'autre, est inférieur à  $0,01^\circ$ .

Enfin, nous avons pris pour  $a$  la moyenne des 3 à 5 valeurs calculées à partir des pics exploitables (cf. chapitre V). Ainsi, bien que la configuration choisie du diffractomètre privilégie la sensibilité, nous estimons nos mesures de  $a$  fiables à  $10^{-3}$  nm près.

Ajoutons, sans entrer dans les calculs, que de manière analogue au comportement d'un réseau de diffraction optique, plus les éléments diffractants (ici les atomes d'une cristallite élémentaire) sont nombreux, plus les raies sont fines (loi de Scherrer) [64].

Les diagrammes de nos couches d'ITO ne comportent (éventuellement) que les raies de la structure bixbyite de l'oxyde d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$  (fiche JCPDS 00-06-0416 [62]). Ces raies sont (globalement) plus ou moins intenses suivant le degré de cristallisation de l'échantillon testé (*figure II-23*). Notons qu'aucune raie d'indium ou d'étain métallique ou encore d'oxyde d'étain n'a été détectée dans nos couches "noires" très déficientes en oxygène (ex. ITO 79 *figure II-23*, voir § 2.4).

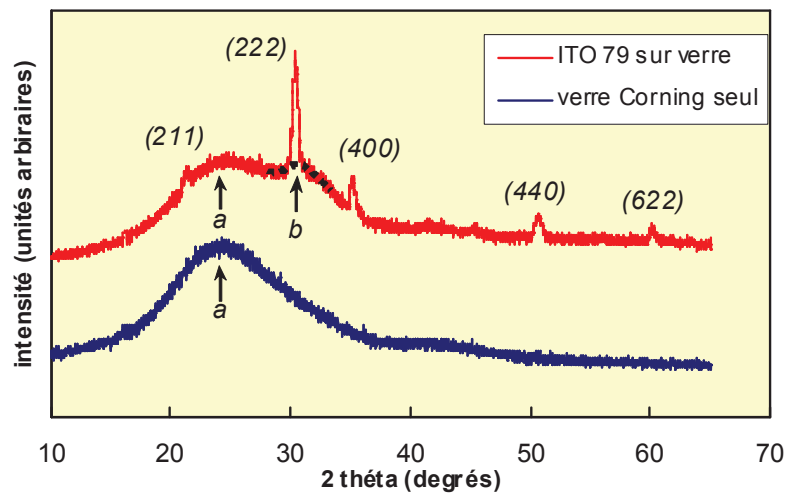
### 3.4 Intensité des raies : orientations préférentielles

La hauteur de chaque pic est proportionnelle à la fois à la quantité de cristallites diffractantes, et à un facteur de structure propre à l'orientation. Ce dernier est connu expérimentalement à partir du diagramme (enregistrés sur poudre fine) d'une fiche "JCPDS".

Dans certaines couches minces polycristallines, les cristallites peuvent adopter une orientation privilégiée par rapport au plan du substrat. Les intensités des raies sont alors modulées entre elles, en comparaison avec les intensités des raies du diagramme de poudre correspondant (*cf. chapitre V*).

### 3.5 Pics de diffusion "amorphes"

Une substance vitreuse n'est pas totalement désorganisée. Même s'ils ne se répètent pas de manière périodique comme dans un cristal, certains groupes d'atomes forment des éléments structuraux où les distances interatomiques sont approximativement constantes (ex. la distance Si-O dans les verres de silice) [65]. Il en résulte un "ordre à courte distance" qui se traduit par un très large "pic de diffusion" des rayons X (quelquefois par plusieurs pics). Il correspond aux interférences entre atomes dont l'interdistance  $d$  est la plus représentée dans le solide [66]. Le substrat en verre Corning 1737 présente un tel pic vers  $2\theta = 24^\circ$ , repéré par la flèche *a* sur la *figure II-23*.



*figure II-23 : diagrammes de diffraction X d'une couche d'ITO partiellement polycristalline et du substrat nu, indexation des raies et pics "amorphes"*

Compte tenu de la faible épaisseur de nos films d'ITO, une partie du rayonnement X pénètre jusqu'au substrat, et le pic de diffusion amorphe du verre est encore nettement visible sur le diagramme de diffraction de l'ensemble substrat + couche ITO. Cependant on remarque un second pic de diffusion vers  $2\theta = 30,5^\circ$ , souligné par un pointillé et repéré par la flèche *b* sur la *figure II-23*.

Sur les films préparés dans nos conditions optimisées, les raies cristallographiques sont très faibles et le pic amorphe de l'ITO est la seule structure notable du diagramme à côté du pic amorphe du verre. Après recuit, en étuve par exemple, les raies de diffraction sont

exaltées et le pic amorphe de l'ITO disparaît. La hauteur de la raie (222), la plus intense, par exemple, peut donc servir à estimer qualitativement le degré de cristallinité de nos couches (cf. chapitre V).

#### 4 Mesures d'épaisseur par interférométrie

A l'origine, l'interféromètre à zoom ZX-1 (*Direct Optical Research Company, USA*) (figure II-24) était destiné au contrôle du clivage plan des fibres optiques. Son porte-échantillon a reçu un trou d'aspiration qui permet de maintenir un substrat en verre face au faisceau lumineux.

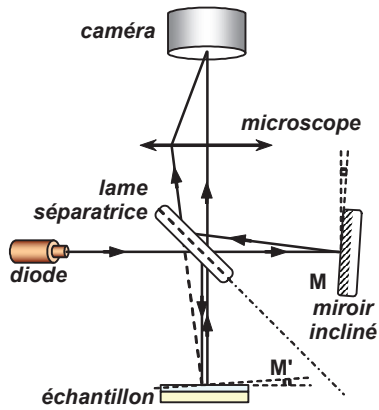


figure II-24 : interféromètre ZX-1, schéma de principe

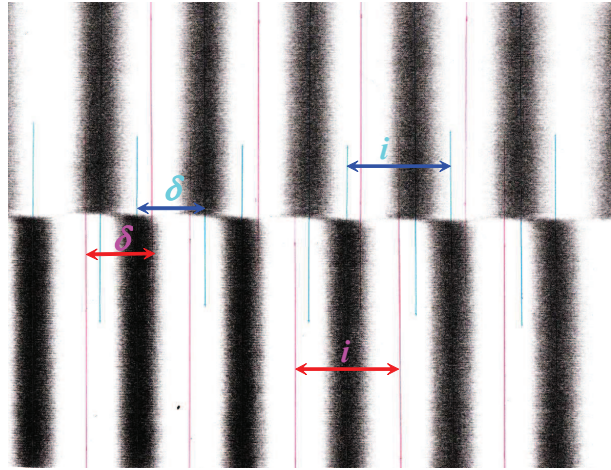


figure II-25 : mesure d'épaisseur sur ITO 166, interfrange  $i$  et décalage  $\delta$ ,  $d_{ito} = 197 \text{ nm}$

L'appareil est essentiellement constitué d'un interféromètre de Michelson dans lequel la face supérieure du substrat et la couche d'ITO à mesurer jouent le rôle du miroir de la première branche. Une DEL rouge, grossièrement monochromatique, constitue la source lumineuse. Sa longueur d'onde a été déterminée à 606 nm par étalonnage.

Le miroir M de la seconde branche est légèrement incliné. Par réflexion, la lame séparatrice forme une image légèrement inclinée M' du miroir M, superposée à la surface de l'échantillon. Ce dispositif est alors équivalent au montage classique du "coin d'air" [67] qui produit des franges d'interférences parallèles à l'arête du dièdre formé, localisées près de la surface du substrat. Une frange est le lieu des points où le coin d'air a une épaisseur constante. L'interfrange  $i$  correspond à un incrément d'épaisseur de  $\lambda/2 = 303 \text{ nm}$ .

Les franges sont observées avec une caméra vidéo, par l'intermédiaire d'un microscope à très grande distance frontale et à zoom. L'image est visualisée sur un moniteur noir et blanc, elle peut aussi être imprimée (figure II-25).

La mesure de l'épaisseur de la couche se fait par la méthode de Tolanski [67]. Par gravure chimique sélective sur le verre, une marche est pratiquée dans la couche d'ITO. Pourvu qu'elle ne soit pas parallèle à l'arête du dièdre, on observe un décalage  $\delta$  dans les franges au passage de cette marche (figure II-25). L'épaisseur  $d_{ito}$  de la couche s'obtient par une règle de trois :

$$d_{ito} = \frac{\lambda}{2} \times \frac{\delta}{i} \quad (43)$$



L'axe des franges est repéré visuellement. La précision de la mesure est améliorée en moyennant plusieurs lectures.

## **5 Microscopie**

Les microscopes du laboratoire offrent une large gamme de grossissements pour observer tous les aspects des couches minces et leurs évolutions après différents traitements.

### **5.1 Microscopie optique**

Le stéréomicroscope Leica MS 5 permet cinq grossissements de 10 à 60 fois. Il est équipé de systèmes d'éclairage par réflexion, latéral et coaxial.

Le microscope Leica DMLM est équipé de 5 objectifs pour des grossissements de 50 à 1000 fois. Il dispose de filtres et de polariseurs. L'échantillon est éclairé par réflexion coaxiale ou par transparence. Les trois objectifs les plus forts permettent également des observations en fond noir qui font ressortir les accidents de relief. Un système de vidéo Leica Q5001W permet l'analyse et le stockage digital des images.

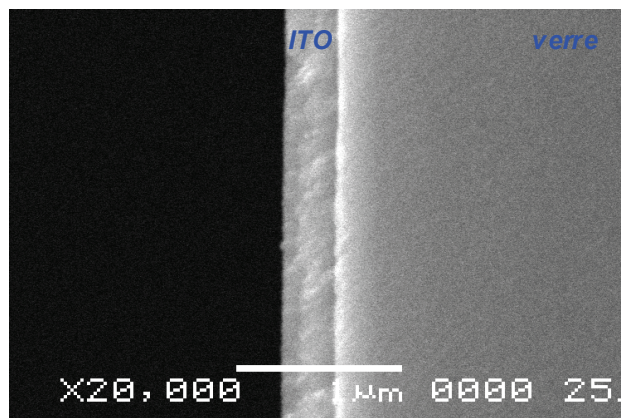
Pour les mesures dimensionnelles, chaque appareil a reçu un micromètre oculaire étalonné à l'aide du micromètre objet Leica 10310345.

Notons qu'en observant des couches minces en éclairage par réflexion, un microscope optique permet de déceler de très faibles variations d'épaisseur ou d'indice de réfraction inaccessibles aux microscopes électroniques, car ces changements entraînent une modification des couleurs observées de l'échantillon.

### **5.2 Microscope électronique à balayage et microanalyse EDX**

Pour l'examen de la morphologie des films d'ITO, le microscope électronique à balayage ("MEB" ou "SEM") Jeol JSM-5600 a été utilisé jusqu'à 40 000 X avec les réglages suivants : tension d'accélération : 10 ou 20 kV, distance frontale : 10 mm, "spot size" : 20 (*figure II-26*). Les électrons sont émis par un filament de tungstène.

Le MEB est doté en outre d'un système de micro-analyse chimique Oxford Instruments Isis 6587 (spectrométrie "EDX" ou "EDS"). Pour utiliser cette fonction les paramètres ont été réglés : tension d'accélération à 20 kV, distance frontale à 20 mm, "spot size" à 36.



*figure II-26 : couche ITO 53, déposée en deux runs, photo de la tranche clivée*

Sous l'impact du faisceau d'électrons, diverses interactions affectent la masse du matériau sous la surface, dans un volume en forme de poire dont les dimensions sont de l'ordre d'un  $\mu\text{m}$ . Outre des électrons secondaires (qui servent à former l'image du MEB) et des électrons rétrodiffusés, l'échantillon émet des rayons X.

Suite aux perturbations du cortège électronique des atomes par les électrons énergétiques du faisceau primaire, certains électrons "retombent" d'une orbitale de haute énergie sur une orbitale plus profonde. A chaque fois, un photon X est émis, dont l'énergie est égale à la différence entre les deux niveaux. Ces énergies (et donc les longueurs d'onde des rayons X) sont caractéristiques de l'élément [68] (*figure II-27*). Suivant la notation de Siegbahn les raies sont regroupées en séries dont la première lettre correspond au niveau fondamental d'accueil {ex. les raies  $K\alpha_1$  correspondent à la transition du niveau L3 (nombres quantiques  $n=2, l=2, j=3/2$ ) au niveau K (nombres quantiques  $n=1, l=0, j=1/2$ )}

tableau II-7 : Analyses élémentaires EDX sur échantillons d'ITO irradiés par laser excimère

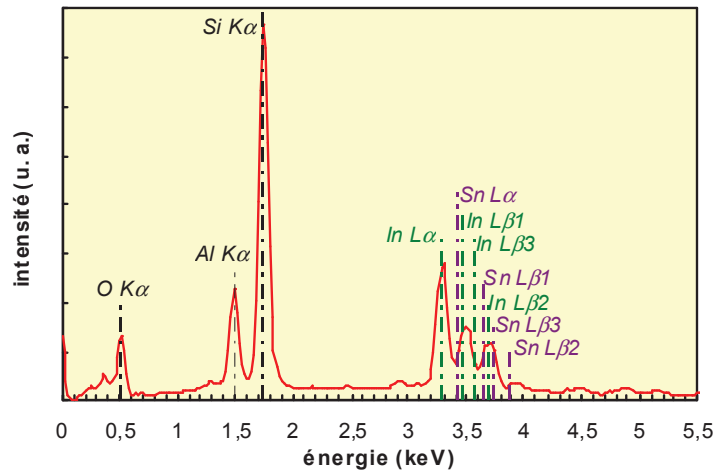
traitement : nb tirs / fluence	caractéristiques, zone analysée	analyse large/ponctu.	% at. O	% at. Si	% at. In
blanc	verre Corning 1737		65,38	23,51	0,00
1 / 275 mJ.cm <sup>-2</sup>	<b>échantillon ITO 244b / 248 nm</b> z. centrale, après pelliculage	large (x100)	65,14	23,33	0,07
1 / 941 mJ.cm <sup>-2</sup>	z. découpée, résidus vaguelettes	large (x500)	62,97	25,13	0,37
1 / 941 mJ.cm <sup>-2</sup>	z. découpée, résidus vaguelettes	large (x10k)	60,81	26,14	0,62
1 / 941 mJ.cm <sup>-2</sup>	zone découpée, vaguelette	ponct.(x60k)	60,23	26,54	0,83
1 / 941 mJ.cm <sup>-2</sup>	zone découpée, bille	large (x10k)	72,37	12,59	8,28
1 / 941 mJ.cm <sup>-2</sup>	bord sup. résidus vaguelettes	large (x5k)	61,24	25,98	0,67
1 / 941 mJ.cm <sup>-2</sup>	bord supérieur, creux lisse	large (x5k)	46,74	36,10	0,85
1 / 941 mJ.cm <sup>-2</sup>	bord supérieur, bourrelet fondu	large (x5k)	58,90	24,25	4,93
1 / 2,05 J.cm <sup>-2</sup>	z. centrale, reste d'ITO massif	large (x5k)	51,52	30,99	2,99
1 / 2,05 J.cm <sup>-2</sup>	z. découpée, résidus vaguelettes	large (x5k)	59,38	27,17	0,72
1 / 2,05 J.cm <sup>-2</sup>	zone découpée, vaguelette	ponct.(x80k)	62,16	24,42	1,65
1 / 2,05 J.cm <sup>-2</sup>	z. découpée, à coté d'1 vaguelette	ponct.(x80k)	56,41	29,39	0,61
1 / 2,05 J.cm <sup>-2</sup>	zone découpée, bille	ponct.(x85k)	64,65	22,51	2,23
5 / 2,00 J.cm <sup>-2</sup>	zone découpée, peu de résidus	large (x5k)	65,42	23,16	0,00
1 / 4,33 J.cm <sup>-2</sup>	zone découpée foncée	large (x200)	62,34	25,35	0,45
1 / 4,33 J.cm <sup>-2</sup>	zone découpée claire	large (x200)	56,11	29,09	1,55
1 / 13,1 J.cm <sup>-2</sup>	zone découpée, peu de résidus	large (x10k)	62,44	25,34	0,22
1 / 13,1 J.cm <sup>-2</sup>	zone découpée, peu de résidus	ponct.(x10k)	61,51	26,02	0,30
1 / 13,1 J.cm <sup>-2</sup>	zone découpée, bille sur fond	large (x10k)	62,67	24,97	0,75
1 / 240 mJ.cm <sup>-2</sup>	<b>échantillon ITO 277 / 308 nm</b> zone découpée	large	65,87	23,15	0,04
1 / 565 mJ.cm <sup>-2</sup>	ITO fondu	ponctuelle	56,31	25,73	5,55
100 / 552 mJ.cm <sup>-2</sup>	zone découpée, cuvettes	large	63,41	24,62	0,34

Le détecteur est une diode Si(Li) refroidie à l'azote liquide, qui fournit un signal proportionnel à l'énergie des particules incidentes. Associé à un analyseur multi-canal, il permet d'analyser la dispersion d'énergie des photons X. Le système permet alors d'identifier



la nature des atomes observés sur l'image de microscopie électronique. Les éléments sont détectés à partir de l'oxygène O  $K\alpha$  = 523 eV, et avec une résolution nominale de 133 eV pour Mn  $K\alpha$  (5894 eV). Le doublet de spin  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  n'est pas résolu.

La *figure II-27* présente un spectre typique d'une couche d'ITO déposée sur verre Corning 1737. Compte tenu de la faible épaisseur de la couche, le Si et l'Al du verre sont encore clairement visibles sur le spectre. Une analyse semi-quantitative est possible après étalonnage. Ainsi, S. Vigneron [16] a déterminé à  $8,4 \pm 1$  % la proportion en masse d'étain dans les couches d'ITO (obtenues à partir d'une cible de pulvérisation à 10 % de  $\text{SnO}_2$ , soit 7,9 % de Sn).



*figure II-27 : spectre EDX de ITO 244 sur verre*

Le *tableau II-7* présente les résultats des analyses réalisées sur des échantillons d'ITO, après différents traitements par laser excimère détaillés au *chapitre IV*. Les différents taux d'indium mesurés ont permis de mettre en évidence sa diffusion de la couche d'ITO vers le substrat, quand le matériau fondu restait en contact prolongé avec le verre Corning.

## **Bibliographie du chapitre II**

- 
- <sup>1</sup> Notices techniques Corning : 1737 MIE 101, (11/2004), et 1737F, (07/1998).
- <sup>2</sup> F. Lévy, *Traité des matériaux 18, Physique et technologie des semi-conducteurs*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1<sup>ère</sup> ed., (1995), ch. 8.
- <sup>3</sup> I. Hamberg and C.G. Granqvist, *Evaporated Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films : basic optical properties and applications to energy-efficient windows*, J. Appl. Phys., **60**, 11, (1986), pp. R123-R159.
- <sup>4</sup> J.S. Toll, *Causality and the dispersion relation : logical foundation*, Phys. Rev., **104**, 6, (1956), pp.1760-1770.
- <sup>5</sup> J.C. Canit, M. Billardon et J. Bardoz, *Vérification expérimentale des relations de Kramers-Kronig entre indice de refraction et d'extinction*, Journal de Physique **32**, 8-9, (1971), pp. 691-697.
- <sup>6</sup> A.R. Forouhi and I. Bloomer, *Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics*, Phys. Rev. B, **34**, 10, (1986), pp. 7018-7026.
- <sup>7</sup> A.R. Forouhi and I. Bloomer, *Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics*, Phys. Rev. B **38**, 3, (1988), pp. 1865-1874.
- <sup>8</sup> A.R. Forouhi and I. Bloomer, *Calculation of optical constants n and k, in the interband region*, in : *Handbook of optical constants of solids II*, Academic Press (1991), ch. 7.
- <sup>9</sup> G.E. Jellison Jr and F.A. Modine, *Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region*, Appl. Phys. Lett. **69**, 3, (1996), pp. 371-373 et p. 2137.
- <sup>10</sup> R. Kitamura, L. Pilon and M. Jonasz, *Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature*, Applied Optics **46**, 33, (2007), pp. 8118-8133.
- <sup>11</sup> H.A. Macleod, *Thin film optical filters*, Adam Hilger Ltd, Londres, (1969), ch. 2.
- <sup>12</sup> J.P. Pérez, R. Carles et R. Fleckinger, *Electromagnétisme, fondements et applications*, Masson, Paris, 3<sup>ème</sup> ed., (1997), ch. 28 et 29.
- <sup>13</sup> Notice technique Schott : TIE-35, *Transmittance of optical glass*, (October 2005).
- <sup>14</sup> M.A. Khashan and A.M. El-Naggar, *A new method of finding the optical constants of a solid from the reflectance and transmittance spectrograms of its slab*, Optics Communications, **174**, (2000), pp. 445-453.
- <sup>15</sup> R. Swanepoel, *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*, J. Phys. E, Sci. Instrum., **16**, (1983), pp. 1214-1222.
- <sup>16</sup> S. Vigneron, *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain par pulvérisation cathodique à température ambiante*, thèse de l'Université de Rennes 1 (2005).
- <sup>17</sup> D. Mergel and Z. Qiao, *Dielectric modelling of optical spectra of thin In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn films*, J. Phys. D: Appl. Phys., **35**, 8, (2002), pp. 794-801.
- <sup>18</sup> D. Bloom, C.G. Li, K. Zhang, A.R. Forouhi and I. Bloomer, *Rapid and accurate determination of transparency, conductivity, etchability, patternability, and manufacturability of ITO films*, Proceedings of SPIE **3275**, San Jose Calif., 29-30 January, (1998), pp. 152-162.
- <sup>19</sup> M. Losurdo, *Relationship among surface processing at the nanometer scale, nanostructure and optical properties of thin oxide films*, Thin Solid Films, **455-456**, (2004), pp. 301-312.
- <sup>20</sup> J. Bartella, J. Schroeder and K. Witting, *Characterisation of ITO and TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films by spectroscopic ellipsometry, spectrophotometry and XPS*, Appl. Surf. Sci., **179**, 1-4, (2001), pp. 181-90.
- <sup>21</sup> B. Sapoval et Cl. Hermann, *Physique des semi-conducteurs*, collection X-Ellipses, Ed. Marketing, Paris (1990), ch. 6.
- <sup>22</sup> T.J. Coutts, D.L. Young, and Xiaonan Li, *Characterisation of transparent conducting oxides*, Mater. Res. Soc. Bulletin, **8**, (2000), pp. 58-65.
- <sup>23</sup> S. Bhagwat and R.P. Howson, *Use of magnetron sputtering technique for the control of the properties of indium tin oxide thin films*, Surface and Coatings Technology, **111**, 2-3, (1999), pp. 163-171.
- <sup>24</sup> J. Tauc, *Optical properties of amorphous semiconductors and solar cells*, dans : P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 2<sup>ème</sup> ed., (1999), appendix pp. 550-552.
- <sup>25</sup> Sir N.F. Mott, *Les électrons dans les verres*, La Recherche, **9**, 93, (1978), pp. 846-853.
- <sup>26</sup> P.Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 2<sup>ème</sup> ed., (1999), ch. 6.
- <sup>27</sup> J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*, Phys. Status Solidi B, **15**, 2, (1966), pp. 627-637.
- <sup>28</sup> F. Urbach, *The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids*, Phys. Rev. Lett., **92**, 5, (1953), p. 1324.
- <sup>29</sup> J.R. Bellingham, W.A. Phillips and C.J. Adkins, *Electrical and optical properties of amorphous indium oxide*, J. Phys.: Condens. Matter, **2**, 28, (1990), pp. 6207-6221.

- <sup>30</sup> A. Walsh, J.L.F. Da Silva, S.-H. Wei, C. Körber, A. Klein, L.F.J. Piper, A. DeMasi, K.E. Smith, C. Panaccione, P. Torelli, D.J. Payne, A. Bourlange and R.G. Egdel, *Nature of the band gap of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> revealed by first-principles calculations and X-ray spectroscopy*, Physical Review Letters, **100**, 16, 167402, (2008), 4 p.
- <sup>31</sup> Article Wikipédia, *Théorie de la fonctionnelle de la densité*, [http://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie\\_de\\_la\\_fonctionnelle\\_de\\_la\\_densit%C3%A9](http://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_de_la_fonctionnelle_de_la_densit%C3%A9), mise à jour: 10/08 (2010), 17 p.
- <sup>32</sup> H. Sun, W. Fan, Y. Li, X. Cheng, P. Li and X. Zhao, *Origin of the visible photocatalytic activity of N-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : a quantum mechanical study*, J. Phys. Chim. C, **114**, 7, (2010), pp. 3028-3036.
- <sup>33</sup> J.C.C. Fan and J. B. Goodenough, *X-ray photoemission studies of Sn-doped indium oxide films*, J. Appl. Phys. **48**, 8, (1977), pp. 3524-3530.
- <sup>34</sup> S. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A.K. Batabyal and A.K. Barua, *Properties of tin doped indium oxide thin films prepared by magnetron sputtering*, J. Appl. Phys., **54**, 6, (1983), pp. 3497-3501.
- <sup>35</sup> H. Kobayashi, T. Ishida, K. Nakamura, Y. Nakato and H. Tsubomura, *Properties of indium tin oxide films prepared by the electron beam evaporation method in relation to characteristics of indium tin oxide / silicon oxide / silicon junction solar cells*, J. Appl. Phys., **72**, 11, (1992), pp. 5288-5293.
- <sup>36</sup> T. Ishida, H. Kobayashi and Y. Nakato, *Structures and properties of electron-beam evaporated indium tin oxide films as studied by x-ray photoelectron spectroscopy and work function measurements*, J. Appl. Phys., **73**, 9, (1993), pp. 4344-4351.
- <sup>37</sup> A. Kachouane, M. Addou, A. Bougrine, B. El Drissi, R. Messoui, M. Regragui and J.C. Bernede, *Preparation and characterisation of tin-doped indium oxide films*, Materials Chemistry and Physics, **70**, 3, (2001), pp. 285-289.
- <sup>38</sup> H. Ma, J.S. Cho and C.H. Park, *A study of indium tin oxide thin film deposited at low temperature using facing target sputtering system*, Surface and Coatings Technology, **153**, 2-3, (2002), pp. 131-137.
- <sup>39</sup> W.F. Wu and B.-S. Chiou, *Effect of oxygen concentration in the sputtering ambient on the microstructure, electrical and optical properties of radio-frequency magnetron-sputtered indium tin oxide films*, Semicond. Sci. Technol., **11**, 2, (1996), pp. 196-202.
- <sup>40</sup> Hai-Ning Cui, V. Teixeira and A. Monteiro, *Microstructure study of indium tin oxide thin films by optical methods*, Vacuum, **67**, 3-4, (2002), pp. 589-594.
- <sup>41</sup> S. Boycheva, A. Krasilnikova Sytchkova and A. Piegari, *Optical and electrical characterisation of r.f. sputtered ITO films developed as art protection coatings*, Thin Solid Films, **515**, 24, (2007), pp. 8474-8478.
- <sup>42</sup> W.F. Wu, B.-S. Chiou and S.-T. Hsieh, *Effect of sputtering power on the structural and optical properties of RF magnetron sputtered ITO films*, Semicond. Sci. Technol. **9**, 6, (1994), pp. 1242-1249.
- <sup>43</sup> T.C. Gorjanc, D. Leong, C. Py and D. Roth., *Room temperature deposition of ITO using r.f. magnetron sputtering*, Thin Solid Films, **413**, 1-2, (2002), pp. 181-185.
- <sup>44</sup> M. Purica, F. Iacomi, C. Baban, P. Prepelita, N. Apetroaei, D. Mardare and D. Luca, *Investigation of structural properties of ITO thin films deposited on different substrates*, Thin Solid Films, **515**, 24, (2007), pp. 8674-8678.
- <sup>45</sup> Keran Zhang, Furong Zhu, C.H.A. Huan and A.T.S. Wee, *Indium tin oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering method at a low processing temperature*, Thin Solid Films, **376**, 1-2, (2000), pp. 255-263.
- <sup>46</sup> S.H. Keshmiri, M. Rezaee-Roknabadi and S. Ashok, *A novel technique for increasing electron mobility of indium-tin-oxide transparent conducting films*, Thin Solid Films, **413**, 1-2, (2002), pp. 167-170.
- <sup>47</sup> H. Kim and C.M. Gilmore, *Electrical, optical and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices*, J. Appl. Phys., **86**, 11, (1999), pp. 6451-6461.
- <sup>48</sup> S.-S. Kim, Se-Y. Choi, Ch.-G. Park and H.-W. Jin, *Transparent conductive thin films through the sol-gel process using metal salts*, Thin Solid Films, **347**, 1-2, (1999), pp. 155-160.
- <sup>49</sup> Ch. Gi Choi, K. No, W.-Jae Lee, Ho-Gi Kim, S. Ok Jung, W. Jong Lee, W. S. Kim, Se J. Kim and Ch. Yoon, *Effects of oxygen partial pressure on the microstructure and electrical properties of indium tin oxide film prepared by d.c. magnetron sputtering*, Thin Solid Films, **258**, 1-2, (1995), pp. 274-278.
- <sup>50</sup> J. Ma, D. Zhang, J. Zhao, Ch. Tan, T. Yang and, H. Ma, *Preparation and characterisation of ITO films deposited on polyimide by reactive evaporation at low temperature*, Applied Surface Science, **151**, 3-4, (1999), pp. 239-243.
- <sup>51</sup> Z.B. Zhou, R.Q. Cui, Q.J. Pang, Y.D. Wang, F.Y. Meng, T.T. Sun, Z. M. Ding and X.B. Yu, *Preparation of indium tin oxide films and doped tin oxide by ultrasonic spray CVD process*, Applied Surface Science, **172**, 3-4, (2001), pp. 245-252.
- <sup>52</sup> M. Losurdo, M. Giangregorio, P. Capezzuto, G. Bruno, R. De Rosa, F. Roca, C. Summonte, J. Pla and R. Rizzoli, *Parametrisation of optical properties of indium-tin-oxide thin films by spectroscopic ellipsometry: substrate interfacial reactivity*, Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces and films, **20**, 1, (2002), pp. 37-42.

- <sup>53</sup> M. Bender W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberger, B. Ocker and J. Stollenwerk, *Dependence of oxygen flow on optical and electrical properties of DC-magnetron sputtered ITO films*, Thin Solid Films, **326**, 1-2, (1998), pp. 72-77.
- <sup>54</sup> J.P. Pérez, R. Carles, et R. Fleckinger, *Electromagnétisme Fondements et Applications*, Masson, Paris, 3<sup>ème</sup> éd., (1997), ch. 7.
- <sup>55</sup> P. Drude, *Zur Elektronentheorie der Metalle*, Annalen der Physik, **306**, 3, (1900), pp. 566-613.
- <sup>56</sup> N.W. Ashcroft and N. David Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, Cornell University, (1976), ch. 1
- <sup>57</sup> C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris, 7<sup>ème</sup> éd., (1998), ch. 10.
- <sup>58</sup> A. Porch, D.V. Morgan, R.M. Perks, M.O. Jones and P.P. Edwards, *Electromagnetic absorption in transparent conducting films*, J. Appl. Phys., **95**, 9, (2004), pp. 4734-4737.
- <sup>59</sup> T. Szörényi, L.D. Laude, I. Bertóti, Z. Kantor and Zs. Geretovszky, *Excimer laser processing of indium-tin-oxide films : an optical investigation*, J. Appl. Phys., **78**, 10, (1995), pp. 6211-6219.
- <sup>60</sup> P.F. Newhouse, C.-H. Park, D.A. Keszler, J. Tate and P.S. Nyholm, *High electron mobility W-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett., **87**, 11, (2005), 112108, 3 p.
- <sup>61</sup> J.E. Medvedeva, *Magnetically mediated transparent conductors : In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with Mo*, Phys. Rev. Lett., **97**, 8, (2006), 086401, 4 p.
- <sup>62</sup> Joint Committee on Powder Diffraction Standards, fiche n° 00-06-0416 : In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania).
- <sup>63</sup> Joint Committee on Powder Diffraction Standards, fiche n° 01-089-4596 : ITO à 6 % at. Sn (International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania), d'après : N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, J. Jové and T. Roisnel, *Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and In<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>12</sub>*, J. Solid State Chem., **135**, (1998), pp. 140-148.
- <sup>64</sup> J.P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, Paris, (1997), ch. 5.
- <sup>65</sup> C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris, 7<sup>ème</sup> éd., (1998), ch. 17.
- <sup>66</sup> M. Van Meerssche et J. Feneau-Dupont, *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, Université de Louvain, 3<sup>ème</sup> éd., (1984), § 4.4.5.
- <sup>67</sup> J.P. Pérez, *Optique, fondements et applications*, Masson Paris, 5<sup>ème</sup> éd., (1996), ch. 25.
- <sup>68</sup> J.P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod Paris (1997), ch. 7 et 10.



## Chapitre III

### Caractérisations mécanique et électriques

#### Table des matières du chapitre III

1 Matériels et procédures .....	75
1.1 Mesure d'épaisseur au profilomètre.....	75
1.1.1 Utilisation de l'Alpha-Step 100 .....	75
1.1.2 Etalonnage et qualité des mesures.....	76
1.2 Mesure à quatre pointes de la résistance par carré .....	77
1.2.1 Poste de mesure .....	77
1.2.2 Résistance par carré.....	77
1.2.3 Mesure à 4 pointes.....	77
1.2.4 Facteur correctif et étalonnage .....	78
1.3 Mesures de van der Pauw et de Hall .....	79
1.3.1 Conception du poste de mesure.....	79
1.3.2 Préparation des échantillons.....	80
1.3.3 Effet Hall .....	81
1.3.4 Technique de van der Pauw .....	82
1.3.5 Déroulement des mesures et exploitation.....	82
1.3.6 Etalonnage et qualité des mesures.....	83
2 Résultats en fonction du taux d'oxygène et premières analyses.....	85
2.1 Résultats typiques.....	85
2.2 Dispersion sur les couches optimisées .....	85
2.3 Construction de la résistivité des couches optimisées au regard de la littérature .....	87
2.4 Couches pauvres en oxygène .....	87
2.5 Couches peu déficientes en oxygène.....	89
2.6 Positionnement de la transition de Mott et comportement à son voisinage .....	90
3 Conclusion de la première partie.....	92
Récapitulatif du comportement des couches .....	92
Bibliographie du chapitre III .....	94





## 1 Matériels et procédures

### 1.1 Mesure d'épaisseur au profilomètre

Les épaisseurs des couches d'ITO ont été caractérisées en partie grâce au profilomètre "Alpha-Step 500" de l'INSA de Rennes [12]. D'autres ont été mesurées sur un "Alpha-Step 100" (*figure III-1*), quand il a été disponible au laboratoire de Saint-Brieuc.

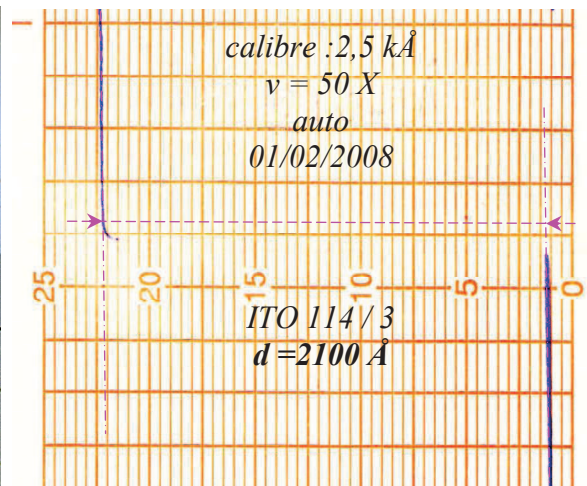
#### 1.1.1 Utilisation de l'Alpha-Step 100

Le profilomètre Tencor Alpha-Step 100 [1] est constitué de deux modules (*figure III-1*). Le premier comporte essentiellement un stylet qui se déplace latéralement de 3 mm sur l'échantillon à mesurer, à la vitesse de 0,1 mm/s. L'extrémité du stylet est une pointe diamant arrondie de rayon 12,5  $\mu\text{m}$ . La force d'appui est calibrée à 0,15 mN. Il en résulte une pression très légère, elle permet de tester des échantillons fragiles sans les marquer. Les mouvements du stylet sont détectés et amplifiés.

Une lunette (grossissement X 22) permet d'observer le parcours de l'extrémité du stylet. L'inclinaison du support d'échantillon est ajustable manuellement ou automatiquement pour obtenir une ligne de base verticale sur l'enregistreur.



*figure III-1 : profilomètre Tencor Alpha-Step 100*



*figure III-2 : trace au passage d'une marche ITO / verre, calibre 2,5 kÅ*

Le second module rassemble les commandes électroniques et une imprimante thermique qui enregistre les mouvements du stylet. La position de la ligne de base est ajustée par un levier, généralement sur l'un des bords du papier. L'avance du papier est proportionnelle au mouvement latéral du stylet (calibre habituel : vitesse de défilement = 50 fois la vitesse de déplacement du stylet). Un déplacement vertical du stylet déplace la trace latéralement sur le papier (en bleu sur la *figure III-2*).

L'appareil dispose de 10 calibres. En pleine échelle (largeur du papier), ils correspondent à un déplacement vertical du stylet de : 1 à 1000 kÅ (100 nm à 100  $\mu\text{m}$ ). La résolution nominale est de 20 Å. L'accord de calibre à calibre est spécifié à 2 %, la linéarité à 1 %.

Pour déterminer l'épaisseur d'une couche, il est nécessaire de disposer d'une marche franche dont la hauteur sera mesurée par l'appareil. Une gravure chimique du matériau est souvent la meilleure solution car elle est généralement très sélective par rapport au substrat.

Un vernis passé au pinceau, une résine photosensible, voire un ruban d'adhésif, que l'on pourra nettoyer facilement, servent de réserve temporaire de gravure.

La gravure de l'ITO au laser ne convient pas car elle n'est pas suffisamment sélective sur le verre, et parce qu'il se forme un bourrelet d'ITO fondu au bord du sillon gravé. Nous avons utilisé une solution classique d'acide chlorhydrique et de chlorure ferrique [2] (cf. chapitre IV).

*Nota* : comme le montre le schéma de la figure III-3, le rayon de la pointe du stylet est beaucoup plus grand que la hauteur de la marche. Ceci provoque géométriquement une déformation arrondie du haut de la trace sur l'enregistreur, sans signification réelle. Pour une lecture plus précise, nous extrapolons manuellement la trace jusqu'à l'aplomb de la marche (tracé rose sur la figure III-2).

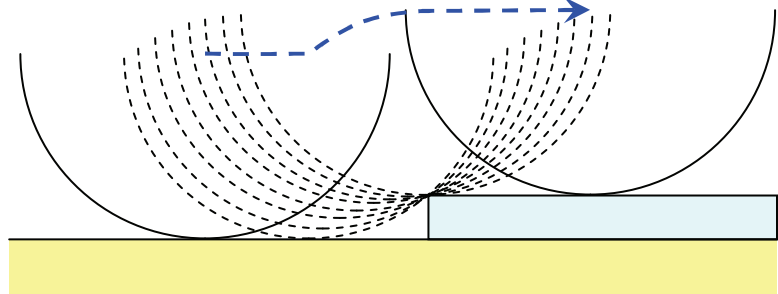


figure III-3 : déplacement du stylet au passage d'une marche

### 1.1.2 Etalonnage et qualité des mesures

L'appareil dispose d'un potentiomètre de réglage qui agit sur l'ensemble des calibres. Le gain a été ajusté à l'aide de deux marches-étalon en prêt de l'IETR [3]. Le tableau III-1 présente les mesures obtenues sur les étalons après réglage (chaque mesure est la moyenne de trois lectures).

tableau III-1 : mesures de marches-étalon avec l'Alpha-Step 100

hauteur nominale	calibre 5 kÅ		calibre 10 kÅ
0,42 µm	0,430 µm 0,425 µm 0,429 µm	moyenne : 0,428 µm (+2%)	0,420 µm (0 %)
	calibre 25 kÅ		calibre 50 kÅ
2,46 µm	2,493 µm 2,467 µm	moyenne : 2,480 µm (+ 1%)	2,380 µm (-3 %)

Nous choisissons systématiquement le calibre le plus petit possible, et nous n'utilisons donc réellement que les 60 % du haut de l'échelle.

Nous avons également procédé à une comparaison entre des mesures réalisées sur l'Alpha-Step 500 de l'INSA de Rennes, et des mesures sur notre appareil réglé comme indiqué ci-dessus. Sur quatre couches d'ITO d'épaisseur environ 200 nm, ces mesures concordent à  $\pm 1,8$  %.

Compte tenu des éléments présentés, nous estimons à  $\pm 2$  % l'erreur qui a entaché les mesures d'épaisseur d'ITO par profilométrie, tant sur les mesures pratiquées à Rennes que sur celles pratiquées à Saint Brieuc.

## 1.2 Mesure à quatre pointes de la résistance par carré

La mesure sous pointes de la résistance par carré n'est pas destructrice (les couches d'ITO sont généralement très dures et ne sont pas endommagées). Elle ne nécessite aucune préparation, et elle permet de caractériser les couches immédiatement dès la sortie du dépôt.

### 1.2.1 Poste de mesure

Il comporte (figure III-4) :

- un générateur de courant continu Keithley 225,  $I_{\max.} = 99,9 \text{ mA}$ ,
- un multimètre Schlumberger 7050, utilisé en voltmètre (calibres automatiques V et mV), résolution  $10^{-5} \text{ V}$ ,
- un outil presseur manuel, conçu et réalisé au laboratoire, supportant quatre pointes de touches au pas de  $x \simeq 2 \text{ mm}$ .



figure III-4 : poste de mesure sous pointes de  $R_s$

### 1.2.2 Résistance par carré

L'utilisation des matériaux déposés en couches nécessite souvent d'y graver des géométries planes (lignes, grecques, ...). Il est rare et difficile de travailler sur l'épaisseur de la couche qui est toujours faible devant les dimensions planes des structures implantées. C'est pourquoi le paramètre pertinent pour caractériser la résistance électrique d'une couche mince d'épaisseur  $d$  est sa résistance par carré (*sheet resistance*) :  $R_s = \rho / d$ , plutôt que la résistivité  $\rho$  du matériau.

La résistance d'une ligne  $AB$  de longueur  $l$  et de largeur  $w$  (figure III-5) peut se mettre sous la forme  $R = \rho \frac{l}{wd} = R_s \frac{l}{w}$ , où  $l/w$  est le nombre de carrés de la ligne. La valeur de  $R_s$  (en  $\Omega/\square$ ) ne dépend que de la couche (matériau, épaisseur, dispersions, ...), le nombre de carrés est une caractéristique de la géométrie (figée dans un masque, un écran, etc...).

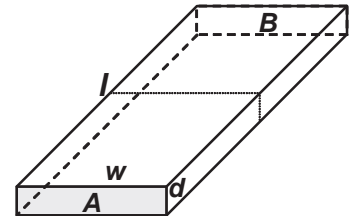


figure III-5 : résistance d'une ligne  $AB$  de 2 carrés

Il est possible d'accéder directement à  $R_s$  par une mesure sous pointes de touche; pour obtenir  $\rho$  il faut, en plus, déterminer l'épaisseur  $d$  de la couche.

*Nota* : nous utiliserons, au chapitre VI, une "conductance par carré" :  $G_s = 1/R_s = \sigma d$  (en  $\text{S}/\square$ ), qui peut se manipuler comme  $R_s$  à condition, bien sûr, de compter le nombre de carrés  $w/l$  en parallèle et non en série.

### 1.2.3 Mesure à 4 pointes

Un courant  $I$  connu est imposé entre les deux pointes externes (figure III-6). Une partie de ce courant passe entre les deux pointes internes et y génère une différence de potentiel  $U$  qui est lue sur un voltmètre à haute impédance. Les résistances des fils, du circuit

interne et des contacts (de l'ordre de  $1\ \Omega$ ) sont négligeables devant l'impédance du voltmètre et n'affectent pas la mesure.

*Nota* : le substrat en verre Corning 1737 est considéré comme parfaitement isolant.

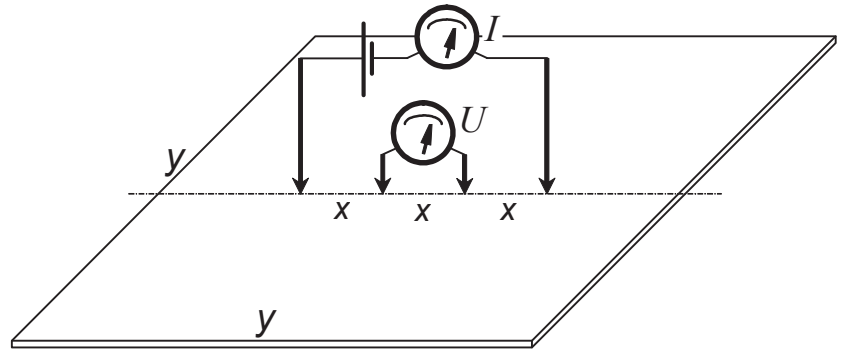


figure III-6 : mesure à 4 pointes

#### 1.2.4 Facteur correctif et étalonnage

Quand des pointes (ici équidistantes) sont posées au milieu d'une couche pleine (figure III-6), le rapport  $U / I$  fournit une valeur brute de résistance  $R_b$  qui n'est que proportionnelle à la résistance par carré de la couche. Pour obtenir  $R_s$ , il est nécessaire de corriger la lecture brute par un coefficient  $a$  :

$$R_s = a R_b = a U/I \quad (1)$$

Ce coefficient dépend du rapport entre l'écartement  $x$  des pointes et la dimension  $y$  du substrat. S.M. Sze fournit un graphe des valeurs de  $a$  en fonction du rapport  $x / y$  [4]. Si la géométrie de couche est très grande devant l'écartement  $x$  des pointes, on démontre (annexe A1-2) que le coefficient  $a$  vaut :  $a_0 = \pi / \ln 2 = 4,532$ . Il est commode d'afficher sur la source de courant :  $I = a \cdot 10^m$  ( $m$  entier) pour simplifier le calcul de  $R_s$ .

*Nota* : il convient de placer les pointes au centre du substrat afin d'éviter tout effet de bord.

La valeur réelle du coefficient  $a$  a été étalonnée de différentes manières :

- par mesure directe : une couche de cuivre de  $0,5\ \mu\text{m}$  d'épaisseur a été déposée dans les conditions habituelles. Après mesure d'une valeur  $R_b$  brute sur la couche pleine, quatre rubans larges d'environ 1 mm ont été gravés chimiquement dans la couche. Des mesures à quatre pointes ont été réalisées en différents endroits des rubans, avec les pointes externes suffisamment écartées pour considérer les lignes de champ parallèles. La mesure au microscope optique de la largeur des lignes et de la distance entre les pointes internes a fourni le nombre de carrés, d'où  $R_s$  et  $a$ .
- par comparaison avec les résultats obtenus avec l'appareil à pointes de touche du laboratoire de microélectronique de l'IETR.
- par comparaison avec les résultats des mesures suivant van der Pauw, pratiquées sur les mêmes couches après gravure par laser du motif *ad hoc* (cf. § 1.3).

Avec les pointes utilisées, posées sur une couche de  $50,8 \times 50,8\ \text{mm}^2$ , le facteur correctif vaut :  $a = 4,27 \pm 0,02$ . Donc :

$$R_s = 4,27 \frac{U}{I} \quad (1)$$



### 1.3 Mesures de van der Pauw et de Hall

En conformité avec la norme ASTM F76, un poste de mesures combinées permet d'obtenir sur un même échantillon la résistance par carré  $R_s$  suivant van der Pauw, et la concentration de porteurs  $n$  ainsi que leur mobilité  $\mu_H$  par effet Hall. Ce poste a permis plus de 750 caractérisations.

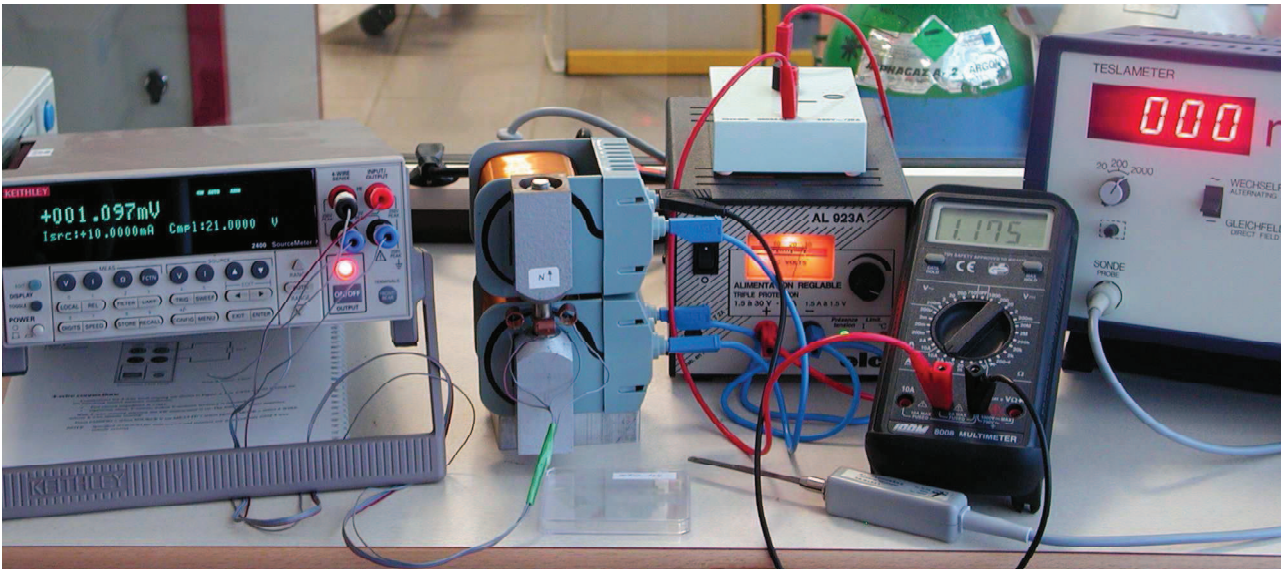


figure III-7 : poste de mesure pour van der Pauw et effet Hall

#### 1.3.1 Conception du poste de mesure

Le poste de mesure comprend (figure III-7) :

- un appareil combiné Keithley 2400 ; les fonctions source de courant et mesure de tension à sélection de gamme automatique sont utilisées,
- un teslamètre Phywe 13610.93 et une sonde Phywe 13610.02,
- un générateur de champ magnétique réalisé comme suit :
  - deux bobines Phywe de 35 mH chacune sont placées autour d'un noyau en U. Elles sont alimentées en courant continu par une alimentation stabilisée. Pour chaque mesure de Hall, le courant est réglé manuellement ; il est coupé aussitôt après pour limiter l'échauffement des bobines,
  - le circuit magnétique est fermé par des pièces polaires coniques qui canalisent le flux magnétique dans un barreau cylindrique en acier doux de 10 mm de diamètre (figure III-8),
  - le barreau est coupé de manière à ménager un entrefer de 1,5 mm. La partie supérieure du barreau est amovible pour faciliter le positionnement de l'échantillon dans l'entrefer. Sa face interne, susceptible d'entrer en contact électrique avec la couche mince à mesurer, est protégée par un adhésif polyimide isolant.

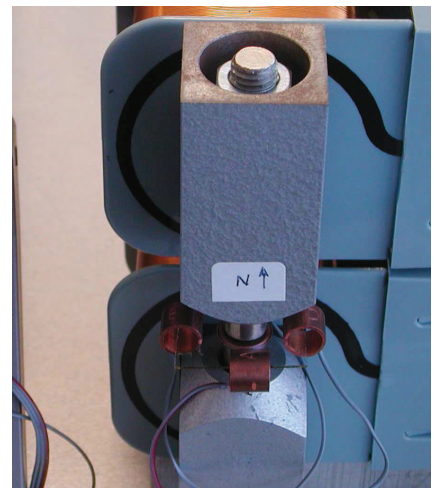


figure III-8 : poste de mesure pour van der Pauw et effet Hall (détail)

Ce dispositif génère un champ magnétique intense dans l'entrefer. En raison de la symétrie axiale, il est uniforme au centre du barreau sur un diamètre de 2 mm au moins, comme l'indique le teslamètre quand la sonde est déplacée dans l'entrefer.

Le courant d'excitation  $I_e$  a été fixé à  $\pm 1,20$  A, pour un champ  $B$  mesuré au teslamètre égal à  $\pm 1,35$  T. A cette valeur de  $I_e$ , l'échauffement des bobines reste modéré, et le champ magnétique approche la saturation (figure III-9). Ainsi, un écart de réglage de quelques mA sur l'intensité  $I_e$  n'a pratiquement aucune influence sur la valeur du champ magnétique  $B$ .

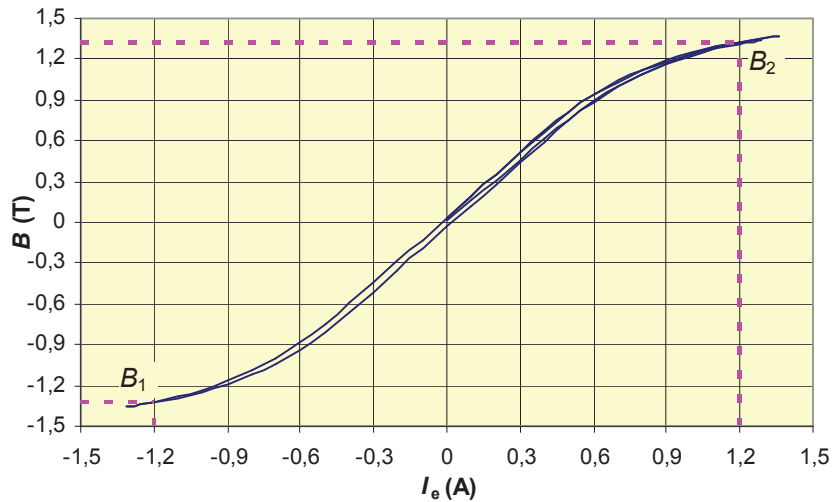


figure III-9 : champ magnétique dans l'entrefer pour effet Hall

### 1.3.2 Préparation des échantillons

Les échantillons d'environ  $25 \times 20$  mm<sup>2</sup> mesurés sur ce poste sont prélevés sur les substrats de  $50,8 \times 50,8$  mm<sup>2</sup> par clivage du verre après rayure à la pointe diamant (figure III-10a). Quatre sillons de largeur 0,6 mm sont gravés par ablation laser dans la couche d'ITO, ainsi que des repères visuels d'alignement (figure III-10b, programme "Hall06.oms", 248 nm, 1 J/cm<sup>2</sup>, voir le chapitre IV). La géométrie de gravure laisse intacte une zone centrale de 2 mm qui sera placée au centre de l'entrefer et qui sera effectivement caractérisée. Les quatre plages d'ITO extérieures servent de plots de contact. Il a été vérifié que les sillons gravés dans ces conditions assurent un isolement supérieur à 20 M $\Omega$ , et que les suies qui se redéposent près des bords sont suffisamment isolantes pour ne pas perturber les mesures.

Au dos du substrat, un anneau de centrage en cuivre de diamètre intérieur 10 mm est aligné sur le motif gravé à l'aide du microscope binoculaire, et collé par deux gouttes de colle cyanoacrylate à prise rapide. Les contacts sont pris par quatre clips en cuivre enfoncés à frottement dur sur les plots de contact (la couche d'ITO très dure n'est pas endommagée par cette opération).

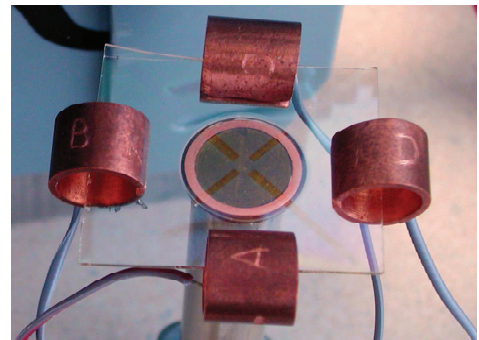


figure III-10a : échantillon préparé pour mesures de van der Pauw et d'effet Hall

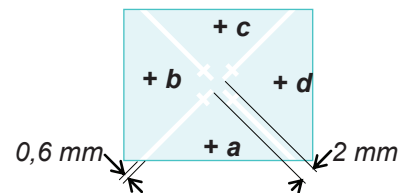
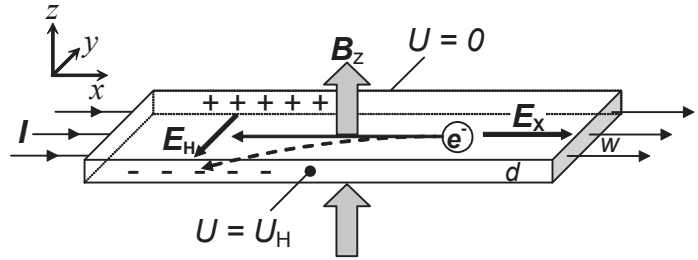


figure III-10b : gravure laser et positions des contacts

### 1.3.3 Effet Hall

Le principe de l'effet Hall [5] est illustré dans un cas simple par la *figure III-11* (géométrie dite "de Hall"). Quand un électron se déplace sous l'action d'un champ électrique  $E_x$  dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique uniforme  $B_z$ , il subit une force de Lorentz  $F$ , orientée dans le sens  $y < 0$ , qui tend à dévier sa trajectoire par rapport à la ligne de courant qu'il aurait suivie avec  $B_z = 0$ .

Si le conducteur est isolé dans cette direction transverse, aucun courant ne peut s'écouler. Il se produit rapidement une accumulation de charges sur les parois latérales. Les charges accumulées créent un champ électrique  $E_H$  dont l'action sur les électrons s'oppose à celle de la force de Lorentz. Il en résulte une différence de potentiel  $U_H = w E_H$  entre les parois latérales, mesurable par un voltmètre.



*figure III-11 : effet de l'application d'un champ magnétique  $B_z$  sur les électrons dans un barreau allongé d'épaisseur  $d$  et de largeur  $w$*

Si  $J_x = I/wd$  est la densité de courant,  $J_x = \sigma_1 E_x$ , avec  $\sigma_1 = ne\mu_e$  (II-28), où  $n$  est la concentration de porteurs, et  $\mu_e$  est la mobilité "de conduction" des électrons (*cf.* § II-2.2). Le champ de Hall est donné par [6] :

$$E_H = A_H B_z \times J_x \quad (2) \quad (\text{relation qui définit la constante de Hall } A_H \text{ du matériau}).$$

On mesure alors :

$$A_H = \frac{U_H d}{BI} \quad (3)$$

La mobilité de Hall est définie par [4] :

$$\mu_H = \sigma_1 A_H \quad (4)$$

Dans un semiconducteur de type  $N$  (comme l'ITO) et non dégénéré, la constante de Hall s'écrit [4] :

$$A_H = f_H / ne \quad (5)$$

le facteur  $f_H$ , supérieur à 1, dépend des mécanismes de diffusion des porteurs de charge. En combinant les relations (II-29), (4) et (5), nous obtenons :

$$\mu_H = f_H \mu_e \quad (6)$$

Mais, dès qu'il est conducteur, l'ITO est un semiconducteur dégénéré (*chapitre I*), nous pouvons donc prendre [7] :

$$f_H \simeq 1 \quad A_H = 1/ne \quad \text{et} \quad \mu_e \simeq \mu_H$$

*Nota* : les porteurs de l'ITO sont exclusivement des électrons, et avec les conventions de signe que nous avons adoptées, les valeurs de  $e$ ,  $U_H$ ,  $A_H$ ,  $\mu_e$ ,  $\mu_H$ , sont négatives. Cependant, par commodité, nous ne donnerons que les valeurs absolues des mobilités.



### 1.3.4 Technique de van der Pauw

#### 1.3.4.1 Mesure de $R_s$

Considérons un échantillon de résistance par carré  $R_s$ , d'épaisseur  $d$  et de forme quelconque pourvu qu'il ne comporte aucun trou (figure III-12). Quatre contacts  $m$ ,  $n$ ,  $o$ ,  $p$ , de petite taille sont pris sur sa périphérie dans l'ordre indiqué. Un courant  $I_{mn}$  est imposé entre les contacts  $m$  et  $n$ , la différence de potentiel  $U_{op} = V_p - V_o$  est lue entre les contacts  $p$  et  $o$ . Nous définissons le quotient  $R_{mn,op} = U_{op} / I_{mn}$ . Nous définissons de même  $R_{no,pm} = U_{pm} / I_{no}$ . L.J. van der Pauw [8,9] a démontré la relation :

$$\exp(-\pi R_{mn,op} / R_s) + \exp(-\pi R_{no,pm} / R_s) = 1 \quad (10)$$

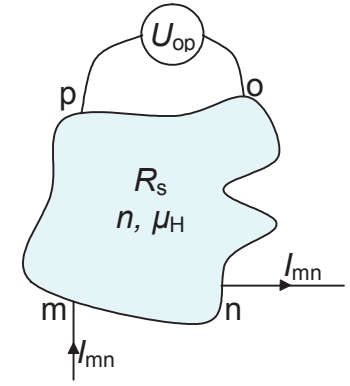


figure III-12 : échantillon de forme arbitraire et contacts électriques associés

Si le sens du courant  $I$  est changé, on a évidemment :  $R_{mn,op} = R_{nm,po}$ . Et une démonstration analogue à la précédente conduit à des relations de réciprocité du type :  $R_{mn,op} = R_{op,mn}$ . D'où finalement deux valeurs pour huit mesures possibles :

$$R_A = R_{mn,op} = R_{nm,po} = R_{op,mn} = R_{po,nm} \quad (11)$$

$$R_B = R_{no,pm} = R_{on,mp} = R_{pm,no} = R_{mp,on} \quad (12)$$

Nota : en l'absence de symétrie,  $R_A \neq R_B$ .

La relation (10) devient :

$$\exp(-\pi R_A / R_s) + \exp(-\pi R_B / R_s) = 1 \quad (13)$$

La résolution numérique de cette équation nous fournit la valeur de  $R_s$ .

#### 1.3.4.2 Mesures de $n$ et $\mu_H$

Le même dispositif est utilisé pour exploiter l'effet Hall. Cette fois, le courant est injecté entre deux contacts opposés (exemple :  $I_{mo}$ ) et la tension de Hall est mesurée entre les deux autres contacts (exemple :  $U_{np}$ ). L.J. van der Pauw a montré également que si  $R_{mo,np} = U_{np} / I_{mo}$ , la variation  $\Delta R_{mo,np}$  de cette "résistance" lors de l'application du champ magnétique  $B$  (normal à la surface) fournit la valeur de la constante de Hall :

$$A_H = \frac{d}{B} \Delta R_{mo,np} \quad (14)$$

$$\text{d'où : } n = \frac{B}{ed \Delta R_{mo,np}} \quad (15) \quad \text{et avec } R_s = 1/\sigma_1 d : \quad \mu_H = \frac{\Delta R_{mo,np}}{R_s B} \quad (16)$$

### 1.3.5 Déroulement des mesures et exploitation

Conformément aux recommandations de la norme [10], notre protocole comporte les étapes suivantes, formalisées dans une feuille de calcul Excel (annexe A1-4) :

- l'échantillon, équipé de ses contacts est mis en place dans l'entrefer du poste de mesure. Les fils sont fixés de manière à éviter tout déplacement des contacts pendant les mesures. Le courant  $I_e$  dans les bobines est coupé ,
- mesures des huit valeurs de "résistances" possibles (11) et (12), avec ajustement de l'intensité de mesure  $I_{nm} = I_{mn} = \dots$  par décade pour obtenir une lecture de quelques mV en tension ,
- calcul des valeurs moyennes de  $R_A$  et  $R_B$  ,

- itérations suivant l'algorithme indiqué (*annexe A1-3*, [11]) pour résoudre l'équation (13) et obtenir la valeur de  $R_s$ ,
- à chaque mesure de Hall, le courant  $I_e$  est ajusté à la valeur de 1,202 A ( $\pm 0,002$  A),  $B_2$  est le champ magnétique généré dans l'entrefer (*figure III-9*) ; les tensions de Hall sont mesurées avec une intensité  $I_{mo} = I_{om} = I_{np} = I_{pn}$  réglée comme ci-dessus,
- mesures des mêmes tensions de Hall, mais à chaque mesure le courant  $I_e$  est ajusté à - 1,202 A ( $\pm 0,002$  A), champ  $B_1$ ,
- par le théorème de Thalès, on tire de la formule (15):

$$n = \frac{B_1 - B_2}{ed \left\{ (U_{np2}/I_{mo2}) - (U_{np1}/I_{mo1}) \right\}} \quad (17)$$

- trois autres déterminations de  $n$  sont obtenues de manière analogue, nous prenons la moyenne des quatre,
- de la formule (16), on tire de même :  $\mu_H = \frac{(U_{np2}/I_{mo2}) - (U_{np1}/I_{mo1})}{R_s(B_2 - B_1)}$  (18)
- trois autres déterminations de  $\mu_H$  sont obtenues de manière analogue, nous prenons la valeur moyenne.

*Nota* : seule la différence  $B_2 - B_1$  entre dans les formules (17) et (18), la valeur exacte du champ  $B$  pour  $I_e = 0$  est donc sans importance (*figure III-9*).

### 1.3.6 Etalonnage et qualité des mesures

La géométrie choisie (*figure III-10b*) est bien adaptée à une gravure par faisceau laser. Elle est aussi très proche de la forme des échantillons en "trèfle à quatre feuilles" préférée par L.J. van der Pauw [8], comme la forme permettant de minimiser les erreurs dues aux contacts de taille finie. Toutefois, contrairement au mode opératoire classique, nos contacts ne sont pas pris en périphérie de l'échantillon, et ils sont quasiment hors du champ magnétique. La théorie reste à faire pour confirmer le bien fondé de ce parti pris.

C'est pourquoi notre poste a été étalonné par comparaison avec des mesures effectuées à l'IETR. Le poste de Rennes permet d'immerger totalement un substrat carré de 10 x 10 mm<sup>2</sup> dans l'entrefer d'un gros électroaimant. Les contacts sont pris dans les angles de l'échantillon par collage de fils à la laque d'argent sur des plots en aluminium évaporés à travers masque. L'acquisition et le traitement des mesures sont réalisés automatiquement à l'aide d'une carte Keithley 7065.

Nous avons procédé à deux séries de comparaison : une première série avec quatre couches d'ITO optimisées ( $R_s \approx 30 \Omega/\square$ ), une série complémentaire avec des couches de Ge déposées et caractérisées à Rennes par F. Le Bihan ( $R_s \approx 1240 \Omega/\square$ ).

a) Sur ITO optimisé, il a été remarqué que, pour un même courant des bobines ( $I_e = \pm 1,20$  A), les valeurs de  $n$  et  $\mu_H$  obtenues sur notre poste étaient beaucoup moins dispersées en prenant une valeur fixe de  $B$  plutôt que les valeurs relevées au jour le jour au teslamètre. De plus, en adoptant la valeur  $B = \pm 1,53$  T, les résultats moyens de Rennes et de notre laboratoire concordent sur les paramètres  $n$  et  $\mu_H$ . C'est donc cette dernière valeur de  $B$  qui a été retenue pour les calculs (*annexe A1-4*).

*Nota* : les écarts entre la valeur retenue pour  $B$  et les mesures obtenues au teslamètre peuvent s'expliquer par une précision insuffisante de la sonde, et/ou par le manque d'uniformité du champ par rapport à la surface active de la sonde.

Alors, à partir d'échantillons différents prélevés sur une même couche, les résultats se recoupent à mieux que 3 % près entre les deux laboratoires. Cette dispersion résiduelle est due en grande partie à la dispersion d'épaisseur des couches sur un même substrat. Pour le confirmer, nous avons regravé, par faisceau laser, la géométrie "trèfle à quatre feuilles" dans le carré de 10 x 10 mm<sup>2</sup> de l'échantillon ITO 126 (après mesure à Rennes), tout en conservant les fils contacts (figure III-13). Les valeurs obtenues ensuite sur notre poste (avec  $B = \pm 1,53$  T) sont quasiment identiques à celles de Rennes (tableau III-2). De par son principe, la mesure semble robuste vis à vis des changements de géométrie.

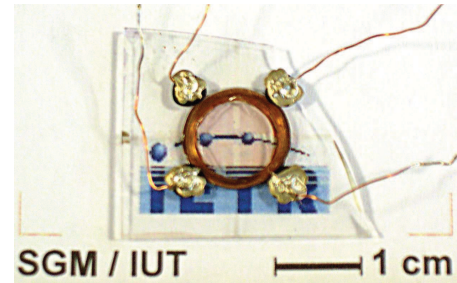


figure III-13 : échantillon ITO 126 gravé à 10x10 mm<sup>2</sup> et regravé par laser pour comparaison

tableau III-2 : mesures comparatives sur ITO 126

	$R_s$ ( $\Omega/\square$ )	$n$ ( $10^{20}\text{cm}^{-3}$ )	$\mu_H$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
format 10 x 10 mm <sup>2</sup> , Rennes	29,2	3,99	26,2
regravé laser, Saint Briec	29,1	3,96	26,2

b) Il nous a paru souhaitable de disposer d'un second point d'étalonnage du poste, avec des couches plus résistives. Mais il a été constaté que les couches d'ITO de forte résistance par carré n'étaient pas parfaitement stables (ce point sera traité au chapitre VI). C'est pourquoi nous avons préparé et mesuré suivant le même protocole deux échantillons d'une couche de germanium fournie par l'IETR. Les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau III-3 :

tableau III-3 : mesures comparatives sur Ge 14

	$R_s$ ( $\Omega/\square$ )	$n$ ( $10^{20}\text{cm}^{-3}$ )	$\mu_H$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
valeurs communiquées	1228	0,0176	57,7
valeurs mesurées	1240	0,0164	61,7

Les valeurs de  $R_s$  sont proches, mais nous constatons des écarts d'environ 7 % sur les valeurs de  $n$  et  $\mu_H$ . De tels écarts ne sont pas incompatibles avec les erreurs de mesures.

Les calculs présentés en annexe A1-5 nous permettent d'estimer ces erreurs de mesure à :  $R_s : \pm 2,5$  %,  $n : \pm 7$  %,  $\mu_H : \pm 7,5$  %.

*Nota* : nous avons constaté, tant à Rennes qu'à Saint-Brieuc, que de mauvais contacts sur la couche n'affectaient pas sérieusement les résultats en résistance par carré, mais rendaient les valeurs de  $\mu_H$  et  $n$  instables, dispersées, voire fausses. C'est pourquoi nous avons pris soin d'éliminer les résultats de ces mesures, et de rafraîchir régulièrement les contacts en cuivre.

## 2 Résultats en fonction du taux d'oxygène et premières analyses

### 2.1 Résultats typiques

Le *tableau III-4* rassemble des valeurs typiques relevées sur différentes couches d'ITO élaborées au laboratoire [12], et les *figures III-14 à 16* présentent l'évolution des paramètres  $R_s$ ,  $n$  et  $\mu_H$  en fonction de la composition du gaz de pulvérisation dans le procédé de dépôt.

*tableau III-4 : valeurs typiques mesurées sur le poste van der Pauw*

Couches d'ITO :	$R_s$ ( $\Omega/\square$ )	$n$ ( $10^{20}\text{cm}^{-3}$ )	$\mu_H$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
pauvre en $\text{O}_2$ (0,03 % $\text{O}_2$ dans Ar)	220	3,5 à 5	4
optimisée (0,051 % $\text{O}_2$ dans Ar)	30	3,5 (2,5 à 4)	31 (25-45)
riche en $\text{O}_2$ (0,13 % $\text{O}_2$ dans Ar)	300 à >1000	0,2 à 1	5 à 25
optimisée et recuite à 450 °C	43	4	22

L'optimisation des conditions de dépôt, réalisée par S. Vigneron [12], a porté essentiellement sur le critère résistance par carré  $R_s$ , puisque la bonne transparence des couches dans le visible n'est pratiquement pas affectée par ces conditions (*cf.* § II-2.3). Une proportion de 0,051 % d'oxygène dans l'argon lors de la séquence de dépôt permet d'atteindre une résistance par carré  $R_s \lesssim 30 \Omega/\square$  (*figure III-14*). La résistivité moyenne obtenue sur les couches optimisées est :  $\rho = R_s \cdot d_{\text{ito}} = 5,6 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  [13].

### 2.2 Dispersion sur les couches optimisées

Les couches optimisées (et les couches recuites à haute température) sont stables. Le *tableau III-5* illustre l'évolution des valeurs mesurées sur deux couches optimisées, après environ 40 mois de stockage à l'ambiante sans conditions particulières.

*tableau III-5 : évolution de deux couches d'ITO optimisées : ITO 108 et 126*

	$R_s$ ( $\Omega/\square$ )	$n$ ( $10^{20}\text{cm}^{-3}$ )	$\mu_H$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
ITO 108, mesures 22/06/2002	28,8	3,49	30,8
ITO 108, mesures 01/02/2006	28,2	3,69	30,0
ITO 126, mesures 25/10/2002	28,2	4,03	26,6
ITO 126, mesures 13/01/2006	29,2	3,64	28,4

Cependant nous notons (*figures III-15 et 16*) des dispersions importantes des valeurs de  $n$  et  $\mu_H$  sur les couches optimisées (écarts types  $\approx 17\%$ ), qui ne s'expliquent pas par les erreurs de mesure (symbolisées par une barre verticale sur les figures, *cf. annexe A1-5*). La variation rapide de  $\mu_H$  présentée par la *figure III-16* (taux de  $\text{O}_2 \lesssim 0,051\%$ ) suggère que cette dispersion s'explique plutôt par la difficulté du réglage du taux d'oxygène pendant la pulvérisation (précision estimée à  $\pm 0,001\%$  [12], soit environ  $\pm 1,2 \cdot 10^{-7}$  mbar). La teneur résiduelle en vapeur d'eau (de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar) peut également affecter le taux d'oxygène dans le plasma, de manière marginale, mais mal maîtrisée). On peut encore invoquer l'hygroscopicité de  $\text{In}_2\text{O}_3$  [14], la porosité éventuelle de la cible (densité 90 à 99 % de la densité théorique) [15,16], etc ...

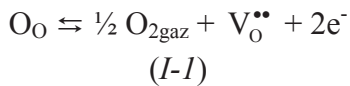
Des relations (15) et (16) nous tirons :

$$R_s = \frac{1}{ed} \times \frac{1}{n} \times \frac{1}{\mu_H} \quad (19)$$

Il est alors surprenant de constater que les valeurs de  $R_s$  sont environ deux fois moins dispersées (écart type  $\approx 9\%$ ) que celles de  $n$  ou  $\mu_H$ . Les variations en sens inverse de  $n$  et  $\mu_H$  (aux taux de  $O_2 \lesssim 0,051\%$ ) peuvent expliquer une compensation partielle des erreurs de réglage du taux de  $O_2$ .

S. Vigneron [12] a montré que la diminution de la teneur en oxygène ( $< 0,051\%$ ) augmente  $n$ , mais augmente également la densité de joints de grains et donc réduit la mobilité  $\mu_H$  des électrons.

Un autre mécanisme de compensation peut être trouvé dans la diffusion des porteurs par les "impuretés ionisées". Dans l'oxyde d'indium pur, ou dans l'ITO amorphe, les porteurs proviennent de la création de lacunes d'oxygène dans l'oxyde stœchiométrique. Comme nous l'avons vu au chapitre I, la création d'une lacune injecte deux électrons dans la bande de conduction, et laisse une charge effective positive dans le réseau :



Ces donneurs ionisés représentent des obstacles au déplacement des électrons proches du niveau de Fermi responsables de la conduction. Comme l'étain est inactif dans nos couches avant recuit (cf. chapitre V, [17]), la concentration "d'impuretés ionisées" augmente avec la concentration de porteurs  $n$ , quand le taux d'oxygène baisse, et  $\mu_H$  diminue.

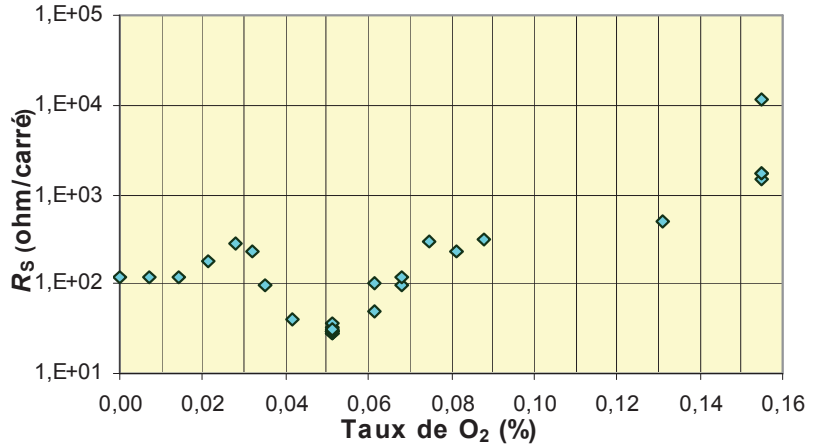


figure III-14 : résistance par carré  $R_s$  vs taux d'oxygène ajouté dans l'argon lors de la pulvérisation cathodique

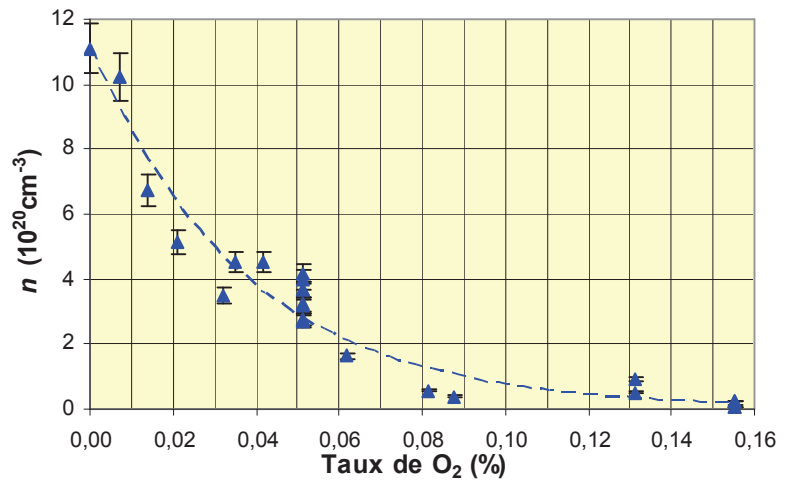


figure III-15 : concentration de porteurs  $n$  en fonction du taux d'oxygène ajouté dans l'argon

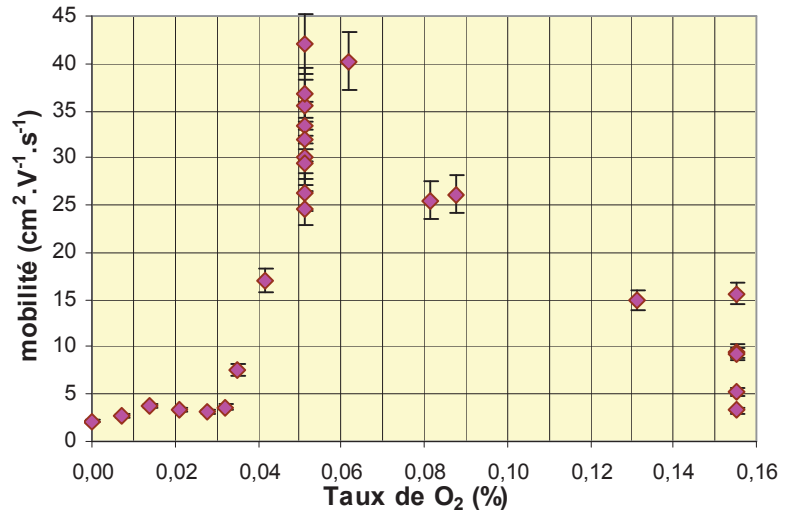


figure III-16 : mobilité de Hall  $\mu_H$  en fonction du taux d'oxygène ajouté dans l'argon

### 2.3 Construction de la résistivité des couches optimisées au regard de la littérature

La discussion précédente nous amène à examiner les principaux freins au déplacement des électrons dans les couches optimisées, à la lumière des travaux publiés antérieurement. La mobilité mesurée  $\mu$  est une valeur globale qui peut se décomposer suivant les mécanismes de dégradation  $a, b, \dots$  en [14,18] :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_a} + \frac{1}{\mu_b} + \dots \quad (20)$$

Avec la diffusion par les joints de grains, la littérature indique que la diffusion par les "impuretés ionisées" est l'un des principaux mécanismes de dégradation de la mobilité dans les oxydes transparents et conducteurs (OTC) (les aspects théoriques sont traités notamment dans [19,20]). En effet, la distance moyenne entre ces sites dans nos couches optimisées est :  $1/n^{1/3} = (3,5 \cdot 10^{20})^{-1/3} = 1,4 \text{ nm}$  (beaucoup plus petite que la taille des grains éventuels, environ 60 - 80 nm [12,21]). Suivant les auteurs [7,14,17,18,22-31], l'importance des deux mécanismes diffère, selon les conditions de dépôt, l'état de cristallisation de la couche, et la prise en compte ou non des atomes d'étain comme donneurs.

La limite supérieure de  $\mu_H$  due à la diffusion par les impuretés ionisées est estimée à environ  $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  (D. Mergel *et al.* [26], dans un monocristal). Cette valeur élevée indique que d'autres facteurs de dégradation interviennent dans nos couches (limitées à des valeurs deux fois plus faibles). D'après G.J. Exarhos et X.-D. Zhou [31] ce mécanisme ne devient prépondérant qu'au dessus de  $n = 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (c'est le début du noircissement des couches, cf. chapitre II).

J.R. Bellingham *et al.* [17] ont traité spécifiquement de couches amorphes. Bien que préparées à partir de cibles métalliques (et avec une pression partielle d'oxygène plus élevée), leurs meilleures couches (en  $\text{In}_2\text{O}_3$  pur) sont comparables à nos couches optimisées (figure 2 de la référence [17],  $\rho \approx 5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ,  $n \approx 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Selon eux, dans l'oxyde d'indium pur ou dans l'ITO amorphes, la diffusion des électrons par le désordre structural n'est responsable, au plus, que de la moitié de la résistivité. La contribution principale est due à la diffusion par les impuretés ionisées. Dans l'ITO amorphe, l'étain est électriquement inactif, il ne fait qu'ajouter une dégradation de la mobilité par des impuretés neutres aux mécanismes précédents.

H. Nakazawa *et al.* [30] soulignent également l'importance des impuretés ionisées (couches déposées à partir d'une cible céramique  $\text{In}_2\text{O}_3$ , pression partielle d'oxygène plus faible). Le coefficient de température de la résistivité (CTR), faiblement positif, montre que la diffusion par les impuretés ionisées est plus importante que la diffusion par les phonons (CTR approximativement égal à  $10^{-3}$  pour leur film amorphe et pour nos couches optimisées, annexe A1-1). Ils précisent que la théorie de la diffusion par des lacunes doublement chargées est particulièrement bien vérifiée autour de  $n = 3 - 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

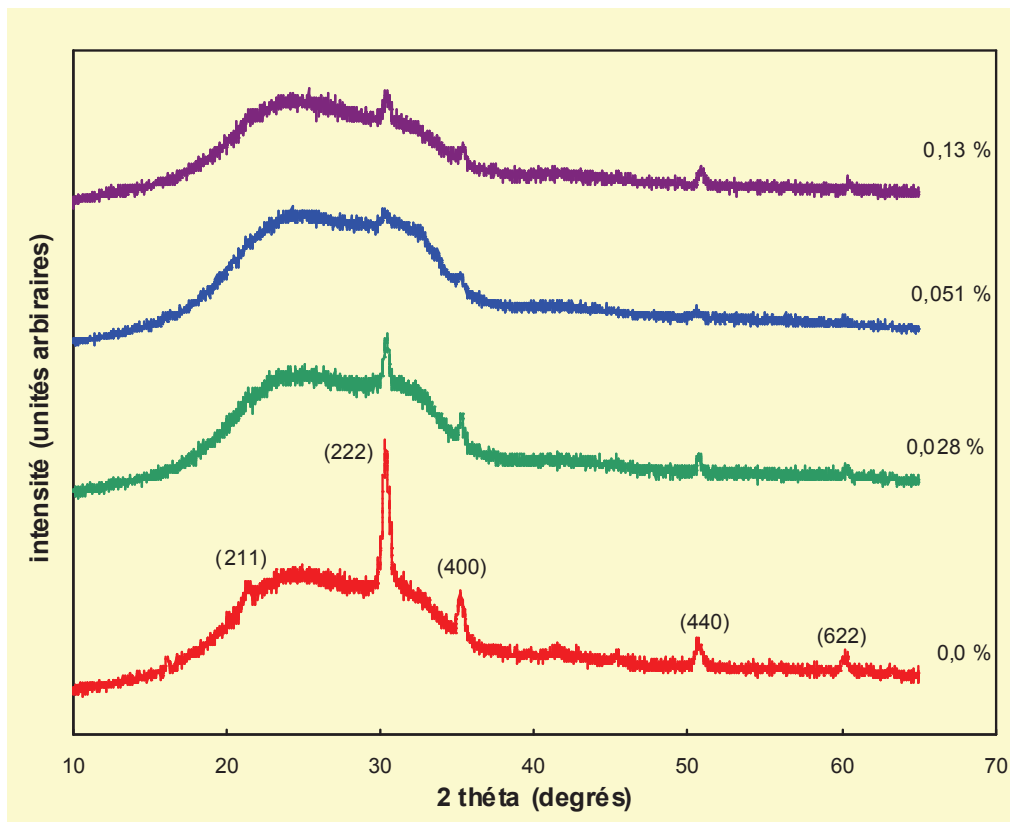
### 2.4 Couches pauvres en oxygène

Mis à part quelques irrégularités que nous attribuerons aux phénomènes d'adsorption (chapitre VI), la concentration de porteurs  $n$  augmente régulièrement quand le taux d'oxygène diminue, suivant une courbe d'allure exponentielle (figure III-15). Cette relation semble logique, elle est souvent rapportée [12,29]. L'évolution de la mobilité  $\mu_H$  (et donc de la résistance par carré  $R_s$ ) est plus complexe.



Comme l'a montré S. Vigneron [12], et comme souligné par R. Bel Hadj Tahar [14], quand la teneur en  $O_2$  diminue au-dessous de l'optimum (0,051 % dans notre cas), les couches d'ITO cristallisent rapidement. La dégradation de la mobilité  $\mu_H$  est tout aussi brutale, avant qu'elle ne se stabilise à une valeur basse (à partir de  $\approx 0,03$  %, *figure III-16*). Les deux phénomènes sont liés, et la rapidité de l'accident évoque la rupture d'un état amorphe métastable. Notons que la pulvérisation cathodique permet souvent d'obtenir des couches hors d'équilibre, d'autant que les conditions de dépôt choisies sont particulièrement douces; la température (ambiante) en particulier est très éloignée de la température de fusion de l'ITO [32].

Il existe deux manières d'éliminer les joints de grains : obtenir une couche totalement amorphe ou réaliser un monocristal [30,31]. Alors qu'un recuit tend à réduire progressivement la densité de joints de grains entre des cristaux de plus en plus gros, le début de cristallisation à partir de l'amorphe crée de nombreuses petites cristallites et donc de nombreux joints de grains (schéma *figure II-12b*). Le processus a été modélisé par V.G. Karpov [33,34] et le modèle testé avec succès sur a-SiH [34]. Selon ces auteurs, la nucléation démarre à partir de petites fluctuations statistiques des paramètres de structure et crée rapidement de nombreux nuclei, de taille homogène, et qui occupent environ 10 % du volume disponible. Cette première étape est suivie d'une deuxième étape de croissance où le diamètre des cristallites double approximativement (soit une occupation de 80 % du volume), sans augmentation de leur concentration. La troisième étape voit la coalescence et le mûrissement des grains, *i.e.* la croissance de quelques cristallites aux dépens des autres (phénomène analogue au mûrissement des précipités, bien connu en chimie).

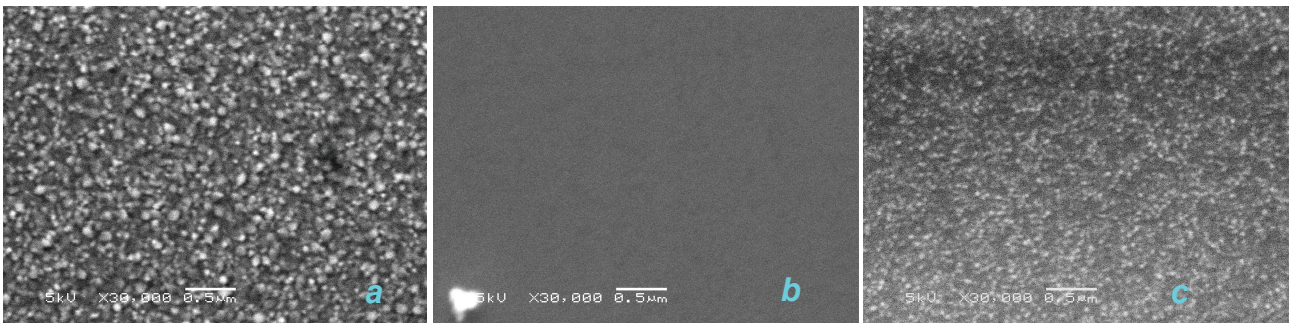


*figure III-17 : diagrammes de DRX pour différents films d'ITO déposés avec les taux d'oxygène indiqués. Figure reprise de [12]*



*nota* : Nous évoquerons au *chapitre V*, d'après la bibliographie, une variante de ce modèle selon laquelle les germes de cristallisation seraient concentrés près de la surface libre de la couche. Le raisonnement sur la mobilité des porteurs n'est pas invalidé par ce détail.

Le diagramme de diffraction X de nos couches ITO optimisées (*figure III-17*) montre déjà quelques amorces des principaux pics, bien que les images MEB restent encore parfaitement lisses (*figure III-18*) [12,13,21]. Sur les couches pauvres en oxygène, les pics de DRX apparaissent nettement et une structure de grains devient visible au MEB. Nous pouvons en conclure, au regard du modèle précédent, que nos couches, principalement amorphes, sont près de la fin de la phase de nucléation quand elles sortent de la cloche de dépôt. Le processus étant plus ou moins avancé suivant le "taux d'oxygène effectif" pendant le dépôt.



*figure III-18* : morphologie de trois films d'ITO déposés avec : a) 0 % d'oxygène, b) 0,051 % d'oxygène, c) 0,13 % d'oxygène. Figure reprise de [12]

Aux premiers stades de la cristallisation, la distinction entre la diffusion des porteurs par les joints de grains et la diffusion par des impuretés (neutres) ne nous semble pas pertinente. Avant coalescence, les premières cristallites (nombreuses) pourraient être regardées comme des îlots d'impuretés diffusantes dans une matrice amorphe. Il nous paraît donc tout à fait plausible qu'une forte dégradation de la mobilité intervienne dès le début de la cristallisation, due d'abord aux cristallites puis aux joints de grains.

Parallèlement, la diffusion par les impuretés ionisées augmente (diminution de  $\mu_e$  quand  $n$  augmente, modèles *figure 11* de la référence [30], *figure 20* référence [31]) quand le taux d'oxygène diminue en dessous de 0,051 %. Ce mécanisme ajoute ses effets à ceux de la cristallisation pour dégrader rapidement  $\mu_H$ .

## 2.5 Couches peu déficientes en oxygène

Quand le taux d'oxygène augmente au-dessus de l'optimum de 0,051 %, S. Vigneron [12] a noté que le degré de cristallisation augmente. Toutefois, les intensités des pics de diffraction à 0,13 % restent plus faibles qu'à 0,028 %. Les grains apparaissent de dimensions plus réduites, et la morphologie paraît moins tourmentée au MEB qu'à 0 % (*figures III-17 et 18*). La tendance à la cristallisation semble donc moins sévère dans cette zone qu'à faible teneur en oxygène.

Corrélativement, la mobilité  $\mu_H$  se dégrade moins rapidement (*figure III-16*). Elle apparaît comme le résultat d'un compromis entre la diminution de la diffusion par les impuretés ionisées (quand  $n$  diminue  $\mu_e$  augmente, § 2.4) et la cristallisation modérée qui augmente la diffusion "par les joints de grains" de manière analogue au cas précédent.

Toutefois, les couches obtenues avec une forte teneur en oxygène se caractérisent par une forte dispersion et par l'instabilité de leurs caractéristiques électriques, qui ne peuvent pas s'expliquer par les erreurs de mesure (*annexe A1-5*). Dans les paragraphes suivants nous tenterons d'éclaircir les raisons de ces variations apparemment erratiques.

## 2.6 Positionnement de la transition de Mott et comportement à son voisinage

Les couches d'ITO peu déficientes en oxygène présentent une concentration de porteurs  $n$  parfois très faible. Nous pouvons nous interroger sur le point de savoir si ces couches sont encore dégénérées et si la conduction obéit toujours à un modèle de bandes.

Comme nous l'avons évoqué au *chapitre I*, les oxydes stœchiométriques sont isolants. La transition Non-Métal / Métal de Mott [35,36] intervient quand le nombre de porteurs  $n$  augmente et sature les états localisés de fond de bande. Schématiquement, au dessous d'un "seuil de mobilité", la conduction se fait par sauts entre états localisés, elle est thermiquement activée (coefficient thermique de résistance, CTR < 0) [27,30]. Au dessus du seuil, le niveau de Fermi passe dans des états délocalisés, le semi-conducteur est dégénéré, et la conduction acquiert un caractère métallique (CTR > 0). Cette transition intervient pour une valeur critique  $n_c$  quand les sites donneurs sont suffisamment rapprochés.

P.P. Edwards et M.J. Sienko [37] ont montré qu'une relation simple s'appliquait à un grand nombre de matériaux :

$$n_c^{1/3} a_0^* \approx 0,26 \quad (21)$$

$$\text{avec : } a_0^* = \hbar^2 \epsilon_0 \epsilon_r / \pi e^2 m_c^* \quad (22)$$

où  $a_0^*$  est un rayon de Bohr "effectif" [7].

I. Hamberg et C.G. Granqvist [7] ont calculé  $a_0^* = 1,3 \text{ nm}$  et  $n_c = 6.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour l'ITO. J. Bellingham *et al.* [38] et A. Porch *et al.* [39] indiquent une valeur voisine :  $n_c \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

N.F. Mott [35] a donné un ordre de grandeur de la conductivité métallique minimum à la transition :

$$\sigma_{\text{mm}} = 0,1 \pi e^2 / \hbar b \quad (23)$$

où  $b = n_c^{-1/3}$  est la distance entre centres donneurs (*i.e.* entre atomes d'indium donneurs dans le cas de l' $\text{In}_2\text{O}_3$  sous-stœchiométrique). Avec les valeurs de  $n_c$  indiquées,  $b \approx 5 \text{ nm}$ , et, pour une couche épaisse de  $d = 200 \text{ nm}$ , la résistance par carré est  $R_s = 1 / d \sigma_{\text{mm}} \approx 2 \text{ k}\Omega/\square$ .

Des valeurs de  $n_c$  et de  $R_s$  de cet ordre ne sont rencontrées qu'avec les taux d'oxygène les plus élevés de nos essais (plus de 0,14 %, *figures III-14 et 15*). Ces ordres de grandeur nous confirment que les couches déposées avec moins de 0,14 % d'oxygène sont bien dégénérées et que les états localisés de fond de bande ne participent pas à la conduction.

Notons que la mobilité  $\mu_c$  calculée à la concentration critique  $n_c$  reste relativement élevée malgré l'effet de "localisation faible" des électrons de conduction suspecté par Nakazawa *et al.* [30] :

$$\mu_c = \sigma_{\text{mm}} / e n_c \approx 20 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (24)$$

Aux forts taux d'oxygène, les valeurs mesurées de  $\mu_H$  sont généralement nettement plus faibles que  $20 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  (*figure III-16*). Nous voyons dans cette dégradation supplémentaire un résultat de la cristallisation partielle de nos couches et de la présence

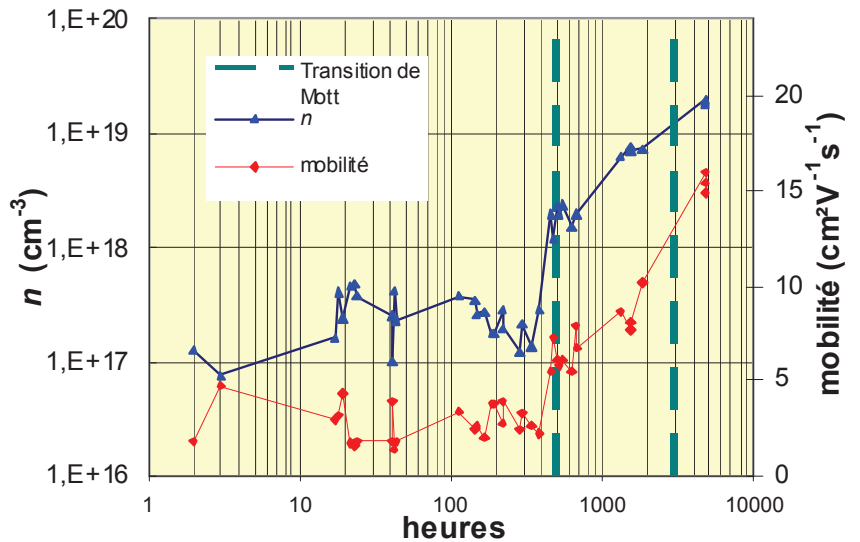
d'étain, qui n'ont évidemment pas été prises en compte par Mott [35] ou par Nakazawa *et al.* [30].

Au dessus de 0,14 % d'oxygène, les couches sont parfois très isolantes en sortie de cloche. Mais, dans ce cas, la résistance par carré diminue et revient à des valeurs de l'ordre de quelques  $k\Omega$  au bout de quelques minutes à quelques mois. Le *tableau III-6* résume par exemple l'évolution de deux couches réalisées avec 0,155 % d'oxygène dans l'atmosphère de pulvérisation. L'augmentation de  $n$  est attribuée à une exodiffusion de l'oxygène (liée aux phénomènes de désorption dont nous parlerons au *chapitre VI*).

*tableau III-6 : évolution de deux couches déposées avec 0,155 % d'oxygène*

ITO $n^\circ$	délai	$R_s$	$n$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\mu_H$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
376	$t \approx 0$	$\approx 46 \text{ M}\Omega/\square$	$2,5 \cdot 10^{19}$	9,3
	$t = 30 \text{ mn}$	$1,7 \text{ k}\Omega/\square$		
380	$t \approx 0$	$\approx 150 \text{ M}\Omega/\square$	$2 \cdot 10^{18}$	6,1
	$t = 500 \text{ h}$	$28 \text{ k}\Omega/\square$	$1,8 \cdot 10^{19}$	15,4
	$t = 4800 \text{ h}$	$1,5 \text{ k}\Omega/\square$		

Sur la base de la valeur de  $n$ , la transition de Mott intervient au terme de l'évolution de ces couches. La *figure III-19*, montre les relations entre  $n$  et  $\mu_H$  sur ITO 380. Après 500 h,  $\mu_H$  ne franchit le seuil de  $5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  que lorsque  $n$  dépasse la valeur de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Ensuite, les augmentations des deux valeurs semblent remarquablement liées. Suite à la perte d'oxygène, l'amélioration de  $\mu_H$  est due, au moins en partie, au franchissement de la transition de Mott.



*figure III-19 : évolution de  $n$  et  $\mu_H$  sur ITO 380*

Au *chapitre V* (discussion sur le recuit à l'air de l'échantillon ITO 108, § *V.3.4*), nous avancerons l'hypothèse d'une ségrégation de  $\text{SnO}_2$  aux joints de grains liée à une teneur en oxygène relativement élevée. Cette précipitation renforcerait la diffusion des porteurs par les joints de grains. Elle pourrait rendre compte de l'écart entre la mobilité  $\mu_H$  constatée et la valeur  $\mu_c$  prédite par Mott (relations (20) et (24)). Ainsi, en faisant régresser le précipité, la lente perte d'oxygène à l'ambiante contribuerait à l'amélioration de la mobilité par un second mécanisme.

Au cours de divers essais sur d'autres couches peu déficientes en oxygène, nous avons également observé une corrélation étroite entre  $n$  et  $\mu_H$  au franchissement de la transition de Mott (autour des mêmes valeurs, *cf.* § *VI-5.3*).

*Nota* : la ségrégation de  $\text{SnO}_2$  aux joints de grains conduirait à une diminution supplémentaire de la mobilité  $\mu_e$ , et par ce biais, à l'extension vers le visible de l'absorption de Drude à la longueur d'onde plasma  $\lambda_p$ . Mais, à forte teneur en oxygène, la concentration de lacunes diminue, ainsi que  $n$ , de sorte que  $\lambda_p$  reste dans l'IR.

### **3 Conclusion de la première partie**

Le premier chapitre du présent manuscrit, a présenté le matériau ITO, qui appartient à la famille des oxydes transparents et conducteurs. Nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement à des couches minces d'ITO obtenues par S. Vigneron par pulvérisation cathodique, dans des conditions particulièrement douces.

Aux *chapitres II et III*, nous avons présenté les moyens et méthodes de caractérisation optiques et électriques des couches d'ITO. Pour des raisons pratiques, nous avons utilisé autant que possible les ressources locales, et nous avons développé localement une partie des techniques nécessaires. En conséquence, nous avons été très attentifs à la qualité des mesures réalisées, et nous avons soigneusement étalonné nos moyens de caractérisation.

L'analyse des résultats de caractérisation en fonction du paramètre clé que représente le taux d'oxygène introduit dans l'atmosphère de la pulvérisation nous a permis de proposer un modèle (récapitulé ci-dessous) du comportement de ces couches, depuis l'état transparent et isolant, jusqu'au noircissement à faible teneur en oxygène.

#### **Récapitulatif du comportement des couches**

Les couches d'ITO élaborées à  $P_{\text{RF}} = 36 \text{ W}$  présentent une large palette de comportements. Quand la teneur en oxygène injecté dans l'atmosphère de pulvérisation diminue, les concentrations  $n$  en lacunes  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  et en électrons de conduction augmentent régulièrement dans ces couches. Il existe des interactions complexes entre  $n$  et la mobilité  $\mu$ .

- vers 0,155 % d'oxygène, les couches sont isolantes en sortie de cloche et évoluent vers une concentration de porteurs  $n$  de l'ordre de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Ce faisant, elles franchissent au cours du temps la transition de Mott, et la conduction passe du type non-métal (par sauts thermiquement activés entre états localisés), au type métallique d'un semi-conducteur dégénéré. La mobilité dépasse alors le seuil de  $5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .
- entre 0,14 et 0,051 %, la mobilité augmente globalement. Elle reste limitée par plusieurs freins, mais, comme le degré de cristallisation baisse, la diffusion par les joints de grains diminue. Ces couches sont transparentes jusque dans l'IR.
- à 0,051 %, la singularité de l'ITO amorphe optimisé a été mise en évidence [12]. La mobilité atteint un maximum de l'ordre de  $40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , et la résistance par carré chute à une valeur inférieure à  $30 \text{ } \Omega$  (*tableau II-4*). A ce point, la diffusion par les impuretés ionisées (*i.e.* les lacunes en oxygène) compte pour la moitié environ des entraves à la mobilité.

- en dessous de 0,051 %, les couches cristallisent, et c'est la nucléation, ajoutée à l'augmentation de la diffusion par les impuretés ionisées, qui provoque selon nous la dégradation rapide de la mobilité.
- à partir de 0,03 %, la mobilité se stabilise à une valeur faible ( $\approx 4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Un noircissement des couches est observé. Il s'explique à la fois par l'augmentation de la concentration des porteurs  $n$  qui rapproche la longueur d'onde plasma  $\lambda_p$  du visible, et par la faible mobilité qui étale les effets de  $\lambda_p$  dans le spectre.
- la présence d'indium ou d'étain métallique n'a pas été décelée dans ces couches déposées à partir d'une cible céramique, même à 0 % d'oxygène ajouté.
- la coupure de la transparence en UV en dessous de 350 nm est un phénomène quantique qui découle de la largeur de bande interdite de l'oxyde d'indium.
- les atomes d'étain ne contribuent pas au nombre de porteurs dans ces couches largement amorphes.



## **Bibliographie du chapitre III**

- <sup>1</sup> Profilomètre "Alphastep 100", Kla-Tencor, représentant en France : ScienTec, Parc technologique des Glaïses, 2, allée des Garays, 91120 Palaiseau, tel. 01 64 53 27 01.
- <sup>2</sup> J.E.A.M. van den Meerakker, P.C. Baarslag and M. Scholten, *On the mechanism of ITO etching in halogen acids: the influence of oxidizing agents*, J. Electrochem. Soc., **142**, 7, (1995), pp. 2321-2325.
- <sup>3</sup> Marches étalon dans des couches de SiO<sub>2</sub> : Taylor Hobson, n° 112 / 964 - 17232, Rank Taylor Hobson Ltd, Leicester, GB.
- <sup>4</sup> S.M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, John Wiley & sons New York, 2<sup>nd</sup> ed., (1981), ch. 1.
- <sup>5</sup> E.H. Hall, *On a new action of the magnet on electric currents*, Amer. J. Math., **2**, (1879), pp. 287-292.
- <sup>6</sup> J.P. Pérez, R. Carles, et R. Fleckinger, *Electromagnétisme Fondements et Applications*, Masson, Paris, 3<sup>ème</sup> ed., (1997), ch. 13.
- <sup>7</sup> I. Hamberg, C.G. Granqvist, *Evaporated Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films : basic optical properties and applications to energy-efficient windows*, J. Appl. Phys., **60**, 11, (1986), pp. R123-R159.
- <sup>8</sup> L.J. van der Pauw, *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*, Philips Res. Repts., **13**, 1, (1958), pp. 1-9.
- <sup>9</sup> L.J. van der Pauw, *A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*, Philips Tech. Rev., **20**, 8, (1958-1959), pp. 220-224.
- <sup>10</sup> Notice du National Institute of Standards and Technology (mise à jour 19/01/2001): *III Resistivity and Hall measurements*, <http://www.eeel.nist.gov/812/meas.htm>
- <sup>11</sup> Notice du National Institute of Standards and Technology (mise à jour 19/01/2001): *IV Algorithm example*, <http://www.eeel.nist.gov/812/samp.htm>
- <sup>12</sup> S. Vigneron, *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain par pulvérisation cathodique à température ambiante*, thèse de l'Université de Rennes 1, (2005).
- <sup>13</sup> G. Legeay, X. Castel, R. Benzerga et J. Pinel, *Excimer laser beam / ITO thin films interaction : from laser processing to surface reaction*, Phys. Stat. Sol. C, **5**, 10, (2008), pp. 3248-3254.
- <sup>14</sup> R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya and Y. Takahashi, *Tin doped indium oxide thin films : electrical properties*, J. Appl. Phys., **83**, 5, (1998), pp. 2631-2645.
- <sup>15</sup> B.G. Lewis, R. Mohanty and D.C. Paine, *Structure and performance of ITO sputtering targets*, Society of Vacuum Coaters, 37<sup>th</sup> annual technical conference proceedings, (1994), 505/856-7188.
- <sup>16</sup> K. Utsumi, O. Matsunaga and T. Takahata, *Low resistivity ITO film prepared using the ultra high density ITO target*, Thin Solid Films, **334**, 1-2, (1998), pp. 30-34.
- <sup>17</sup> J.R. Bellingham, W.A. Phillips and C.J. Adkins, *Electrical and optical properties of amorphous indium oxide*, J. Phys.: Condens. Matter, **2**, 28, (1990), pp. 6207-6221.
- <sup>18</sup> N. Kikuchi, E. Kusano, H. Nanto, A. Kinbara and H. Hosono, *Phonon scattering in electron transport phenomena of ITO films*, Vacuum, **59**, 2-3, (2000), pp. 492-499.
- <sup>19</sup> E.J. Moore, *Quantum-transport theories and multiple scattering in doped semiconductors, I Formal theory, II Mobility of n-type gallium arsenide*, Phys. Rev., **160**, 3, (1967), pp. 607- 617 & 618-626.
- <sup>20</sup> E. Gerlach and M. Rautenberg, *Ionised impurity scattering in semiconductors*, Phys. Stat. Sol. B, **86**, 2, (1978), pp. 479-482.
- <sup>21</sup> S. Vigneron, X. Castel, G. Legeay et J. Pinel, *Propriétés des couches minces d'ITO : influence de la proportion d'oxygène*, 8<sup>èmes</sup> Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, La Rochelle, (2004).
- <sup>22</sup> M. Higuchi, S. Uekusa, R. Nakano and K. Yokogawa, *Micrograin structure influence on electrical characteristics of sputtered indium tin oxide films*, J. Appl. Phys., **74**, 11, (1993), pp. 6710-6713.
- <sup>23</sup> M. Bender, J. Trube and J. Stollenwerk, *Deposition of transparent and conducting indium-tin-oxide films by the r.f.-superimposed DC sputtering technology*, Thin Solid Films, **354**, 1-2, (1999), pp. 100-105.
- <sup>24</sup> T.J. Coutts, D.L. Young, and Xiaonan Li, *Characterisation of transparent conducting oxides*, Mater. Res. Soc. Bulletin, **8**, (2000), pp. 58-65.
- <sup>25</sup> T. Minami, *New n-type transparent conducting oxides*, Mater. Res. Soc. Bulletin, **25**, 8, (2000), pp. 38-44.
- <sup>26</sup> D. Mergel, M. Schenkel, M. Ghebre and M. Sulkowski, *Structural and electrical properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn films prepared by radio-frequency sputtering*, Thin Solid Films, **392**, 1, (2001), pp. 91-97.
- <sup>27</sup> J. Ederth, P. Johnsson, G.A. Niklasson, A. Hoel, A. Hultåker, P. Heszler, C.G. Granqvist, A.R. van Doorn and M.J. Jongerius, *Electrical and optical properties of thin films consisting of tin-doped indium oxide nanoparticles*, Phys. Rev. B, **68**, 155410, (2003), 10 p.
- <sup>28</sup> H.-C. Lee and O.O. Park, *Electron scattering mechanisms in indium-tin-oxide thin films : grain boundary and ionised impurity scattering*, Vacuum, **75**, 3, (2004), pp. 275-282.

- 
- <sup>29</sup> H.-C. Lee and O.O. Park, *Behaviours of carrier concentrations and mobilities in indium-tin oxide thin films by DC magnetron sputtering at various oxygen flow rates*, Vacuum, **77**, 1, (2004), pp. 69-77.
- <sup>30</sup> H. Nakazawa, Y. Ito, E. Matsumoto, K. Adachi, N. Aoki and Y. Ochiai, *The electronic properties of amorphous and crystallized  $In_2O_3$  films*, J. Appl. Phys., **100**, 9,(2006), 093706, 8 p.
- <sup>31</sup> G.J. Exarhos and X.-D. Zhou, *Discovery-based design of transparent conducting oxide films*, Thin Solid Films, **515**, 18, (2007), pp. 7025-7052.
- <sup>32</sup> J.A.Thornton, *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*, J. Vac. Sci. Technol., **11**, 4, (1974), pp. 666-670.
- <sup>33</sup> V.G. Karpov, *Nucleation in disordered media*, Physical Review B, **50**, 13, (1994), pp. 9124-9127.
- <sup>34</sup> A.B. Pevtsov, V.Yu. Davydov, N.A. Feoktistov and V.G. Karpov, *Nanoscale-crystallite nucleation and growth in amorphous solids*, Phys. Rev. B, **52**, 2 (1995), pp. 955-966.
- <sup>35</sup> Sir N.F. Mott, *Les électrons dans les verres*, La Recherche, **9**, 93, (1978), pp. 846-853.
- <sup>36</sup> Sir N.F. Mott, *Electrons in glass*, Nobel lecture, Rev. Mod. Phys., **50**, 2, (1978), pp. 203-208.
- <sup>37</sup> P.P. Edwards and M.J. Sienko, *Universality aspects of the metal-nonmetal transition in condensed media*, Phys. Rev. B, **17**, 6, (1978), pp. 2575-2581.
- <sup>38</sup> J.R. Bellingham, M. Graham, C.J. Adkins and W.A. Philips, *Temperature dependence of the resistivity of amorphous indium oxide*, J. Non-Cryst. Solids, **137-138**, part 1, (1991), pp. 519-522.
- <sup>39</sup> A. Porch, D. Vernon and R.M. Perks, *Electromagnetic absorption in transparent conducting films*, J. Appl. Phys., **95**, 9, (2004), pp. 4734-4737.





*Deuxième partie :*

**Traitements et  
fonctionnalisation  
des couches d'ITO  
par laser UV**



## Chapitre IV

### Traitements sous rayonnements UV à forte et moyenne fluence ; ablation et gravure directe par laser

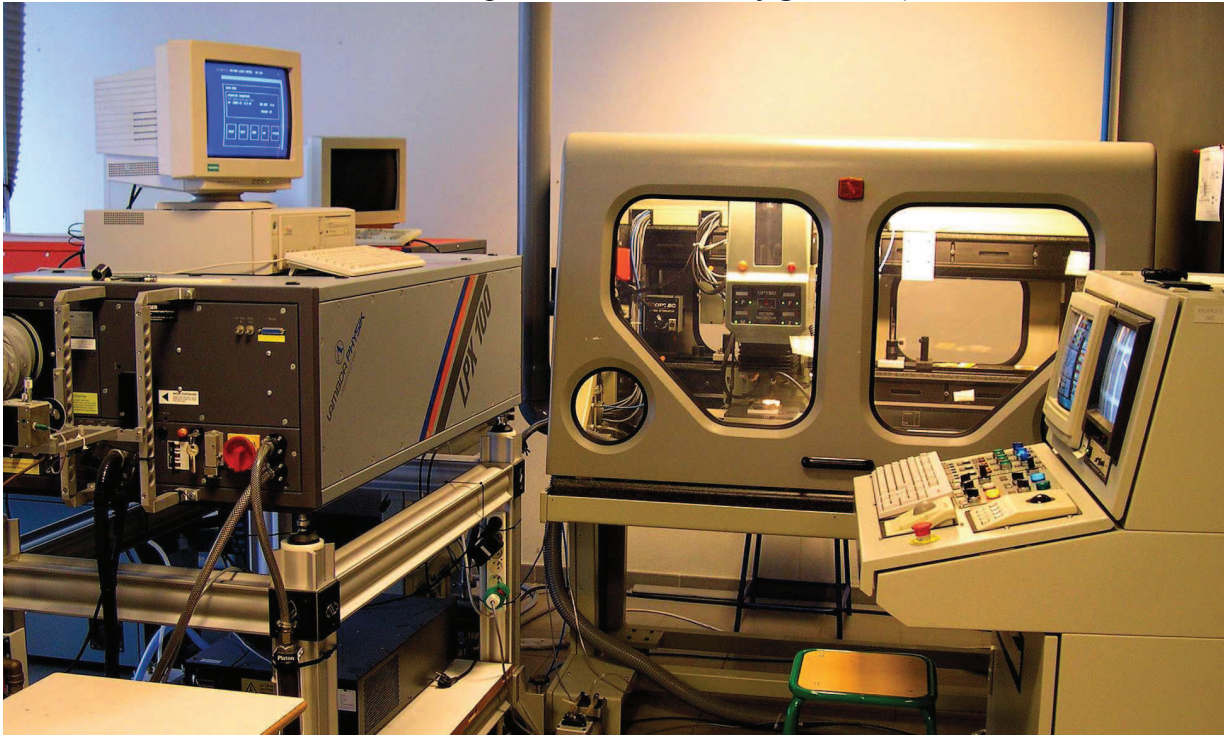
#### Table des matières du chapitre IV

1 Lasers à excimères et station de travail .....	101
1.1 Lasers à excimères .....	101
1.2 Station de travail.....	103
2 Interactions UV/ITO au regard de la littérature sur l'ablation des matériaux massifs .....	104
2.1 Mécanismes de couplage UV/ITO et échauffement du matériau .....	104
2.2 Diffusion thermique .....	105
2.3 Ablation .....	106
2.3.1 Vaporisation .....	107
2.3.2 Explosion de phase.....	107
2.3.3 Spallation.....	108
2.3.4 Temps de confinement .....	108
2.3.5 Fragmentation.....	109
2.3.6 Explosion coulombienne .....	109
2.4 Panache.....	110
3 Etude expérimentale des interactions UV/ITO sur couches minces .....	112
3.1 Observations.....	112
3.2 Discussion et interprétation des phénomènes observés.....	113
3.2.1 Changements de couleur .....	113
3.2.2 Faïençage.....	114
3.2.3 Ecaillage, délamination et fragmentation.....	115
3.2.4 Fusion de l'ITO .....	118
3.2.5 Ablation.....	120
3.3 Récapitulatif .....	122
4 Gravure laser des couches minces d'ITO .....	123
4.1 Procédé de réalisation de dispositifs électroniques .....	123
4.1.1 Gravure de surfaces étendues .....	123
4.1.2 Choix de la fluence de travail, exemples de réalisation .....	124
4.1.3 Résolution et qualité des bords gravés .....	125
4.1.4 Gestion des suies et débris d'ablation.....	127
4.2 Avantages et inconvénients comparés de la gravure de l'ITO par laser à excimères...	129
4.2.1 Comparaison avec la photolithographie .....	129
4.2.2 Perspectives industrielles .....	131
Bibliographie du chapitre IV .....	132



## 1 Lasers à excimères et station de travail

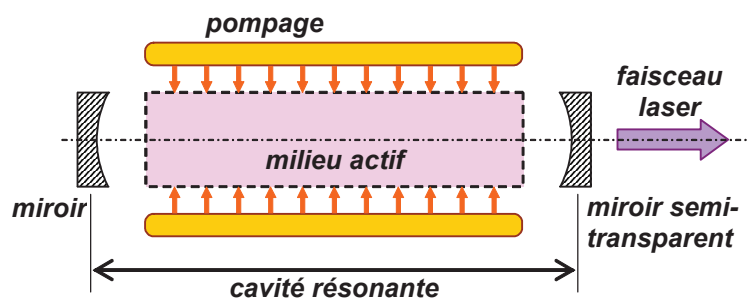
Le poste de lasers à excimères du Laboratoire se compose de deux têtes laser et d'une station de travail nécessaire à la manipulation du faisceau (*figure IV-1*).



*figure IV-1 : poste de lasers à excimères : lasers et station de travail*

### 1.1 Lasers à excimères

Nous avons utilisé deux lasers à excimères Lambda Physik [1], modèle LPX 120i ( $\lambda = 248$  nm) et LPX 240i ( $\lambda = 308$  nm). Un laser peut se définir comme une source de rayonnement intense qui délivre un faisceau monochromatique, cohérent, de faible divergence [2]. Il est constitué de trois éléments schématisés sur la *figure IV-2* :



*figure IV-2 : schéma de principe des éléments d'un laser*

- un milieu actif qui procure un gain de photons par émission stimulée,
- un dispositif de pompage pour assurer l'inversion de population du milieu actif,
- une cavité optique résonante.

Le milieu actif d'un laser comporte un système atomique, moléculaire, ou semiconducteur à *gap* direct où les électrons peuvent occuper deux niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_2$  ( $E_2 > E_1$ ). Une transition électronique radiative entre ces deux niveaux s'accompagne de l'absorption ou de l'émission d'un photon, d'énergie  $h\nu = E_2 - E_1$  (*figure IV-3*).

Des émissions spontanées se produisent, par exemple, dans la décharge d'une lampe à vapeur de mercure (*cf. chapitre VI*). On observe alors un spectre de raies. Chaque longueur d'onde correspond à une transition entre deux niveaux distincts. L'instant de l'émission spontanée d'un photon, sa direction, et sa phase sont aléatoires. L'émission spontanée est toujours présente dans le bruit de fond des lasers.

En 1917, A. Einstein [3] a mis en évidence l'émission stimulée. C'est l'inverse de l'absorption. Les photons d'émission stimulée ont même énergie, même quantité de mouvement (*momentum*, de module  $p = h\nu/c$ ), même polarisation, et même phase que les photons incidents. L'émission stimulée amplifie le rayonnement incident de manière cohérente.

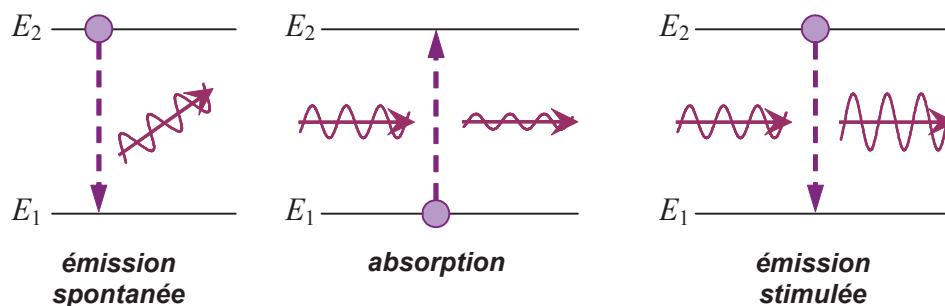


figure IV-3 : schéma des processus radiatifs dans un milieu actif

Dans les lasers à excimères, le milieu actif est constitué d'halogène et de gaz rare (très dilués dans du néon, et sous une pression de l'ordre de 3 bars absolus, *tableau IV-1*).

tableau IV-1 :

composition des gaz prémélangés utilisés au Laboratoire (pressions absolues, % molaire livré)

ref. laser	molécule	$\lambda$ (nm)	P (mbar)	% F <sub>2</sub>	% HCl	% Kr	% Xe	% H <sub>2</sub>	% Ne
LPX 120i	KrF	248	3200	0,211		4,81			QS
LPX 240i	XeCl	308	2550		0,0942		2,37	0,0178	QS

A l'équilibre thermodynamique d'un système normal, le remplissage des niveaux obéit à la distribution de Maxwell-Boltzmann [4] imposant le niveau  $E_2$  moins peuplé que  $E_1$ . Pour obtenir du gain, c'est à dire pour que l'émission stimulée l'emporte sur l'absorption, il faut créer une situation où le niveau  $E_2$  est plus peuplé que le niveau  $E_1$ . C'est l'inversion de population par pompage.

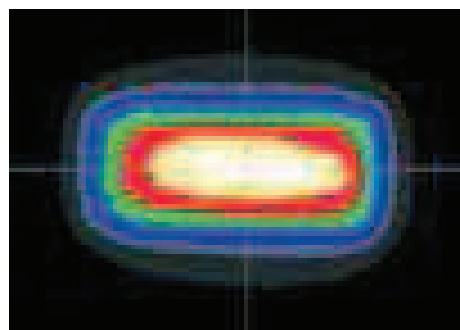
Les lasers à excimères utilisent la propriété des molécules du type KrF ou XeCl n'existant qu'à l'état excité (niveau  $E_2$ ). Dès que la molécule retourne à l'état fondamental  $E_1$  (en émettant un photon) l'halogène et le gaz rare se séparent. L'inversion de population est ainsi facilement réalisée.

On obtient des molécules excitées en soumettant le mélange de gaz à la décharge d'une banque de condensateurs, chargés à 20 kV environ, entre deux électrodes parallèles qui occupent toute la longueur de la cavité. La fréquence maximum de répétition de cette décharge est de 200 Hz (LPX 120i) ou 400 Hz (LPX 240i). Le réglage de la haute tension permet de maintenir constante l'énergie des tirs et de compenser l'usure progressive de la charge de gaz.

Néanmoins, le gain obtenu reste faible. La cavité optique résonante a pour but de privilégier une direction dans laquelle la lumière, en se réfléchissant sur les miroirs d'extrémité, allongera son parcours et donc augmentera son amplification. Côté sortie du faisceau, le miroir est semi-transparent. Le LPX 120i est équipé de miroirs sphériques, le LPX



240i de miroirs plans. C'est la cavité qui détermine le nombre de modes du faisceau. Un laser à excimères est toujours très multimode. Le bon réglage des miroirs conditionne la divergence et l'homogénéité du faisceau. En sortie de laser, les faisceaux sont rectangulaires (LPX 120i : hauteur 4,5 mm, largeur 18 mm ; LPX 240i : 9 x 22 mm<sup>2</sup>). La *figure IV-4* présente une répartition typique d'intensité dans le faisceau issu d'une cavité à miroirs plans [5]. Le profil d'intensité suivant l'axe horizontal est essentiellement en plateau, il est pratiquement gaussien dans l'axe vertical [6]. Le LPX 120i fournit un faisceau légèrement convergent en sortie (*annexe IV*); la divergence nominale du LPX 240i est de 3 mrd x 1 mrd [7].

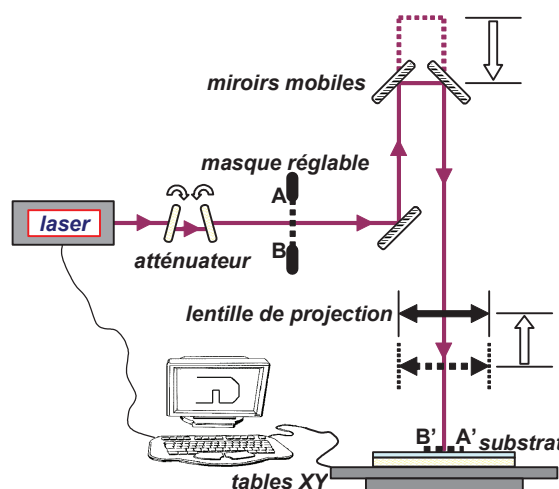


*figure IV-4 : homogénéité typique d'un faisceau excimère*

La durée nominale d'une impulsion est de 20 ns avec le LPX 120i, 15 ns avec le LPX 240i [7]. On notera que ces durées ne représentent que 2 ou 3 allers-retours de la lumière dans la cavité.

## 1.2 Station de travail

La station de travail Optec [8] (*figure IV-5*) est essentiellement constituée d'un banc d'optique, replié et motorisé, et de tables porte-substrat motorisées, le tout piloté par ordinateur. Pour limiter les pertes d'intensité, la plupart des optiques ont reçu un traitement antireflet (spécifique d'une longueur d'onde). Ceci impose de les remplacer quand on désire changer la longueur d'onde de travail.



*figure IV-5 : schéma simplifié de la station de travail Optec*

Le faisceau issu de l'un des lasers rencontre d'abord un atténuateur constitué de deux lames à faces parallèles tournant de manière symétrique autour d'un axe perpendiculaire au faisceau. Les coefficients de transmission et de réflexion dépendent de l'angle d'incidence. Une face de chaque lame est traitée antireflet. Le réglage de l'énergie des tirs par l'atténuateur est utilisé de préférence au réglage de l'énergie par la haute tension du laser.

Un masque, placé en AB, sélectionne ensuite une partie du faisceau. Le masque "MA35" est constitué de quatre couteaux dont les positions sont réglées à l'aide de vis micrométriques. Il peut être aisément remplacé par une ouverture de forme quelconque dans une feuille métallique, ou par un motif gravé dans une couche mince métallique déposée sur une lame de silice pure.

La lentille de projection a pour objet de former, en A'B', sur l'échantillon à traiter, une image réduite du masque AB. Conformément aux lois de Descartes, le rapport de réduction  $R_d = AB/A'B'$  est ajustable de 1,5 à 11 grâce aux mouvements motorisés des miroirs mobiles et de la lentille. Les lentilles utilisées sont décrites en *annexe II* ; une procédure y est discutée pour l'étalonnage de leurs distances focales et du rapport  $R_d$ .

La fluence  $F$  est définie comme l'énergie d'un tir (puissance lumineuse instantanée intégrée sur la durée d'une impulsion), rapportée à l'aire de la section droite du faisceau. Une définition équivalente serait le débit de photons par unité de surface de la section du faisceau. Nous exprimerons les fluences manipulées en  $\text{mJ.cm}^{-2}$ , ou en  $\text{J.cm}^{-2}$ .

Au niveau de l'échantillon à traiter (ITO), la fluence est déterminée par :

- la commande de la tension de charge des condensateurs du laser,
- le réglage de l'atténuateur,
- le carré  $R_d^2$  du rapport de réduction choisi.

L'annexe II présente une note sur l'étalonnage et le calcul de la fluence dans le plan image.

Les tables X-Y, dont les mouvements sont contrôlés par l'ordinateur, permettent de déplacer l'échantillon dans le plan image sous le faisceau. L'adressage est à  $1\text{ }\mu\text{m}$  près. Un encodage optique vérifie la bonne exécution des commandes. Les défauts d'équerrage et de lacet sont compensés par une matrice de correction intégrée aux commandes. Une petite table manuelle, superposée aux tables X-Y, permet de corriger l'alignement en rotation. La précision absolue sur les dimensions et le positionnement d'une géométrie sur l'échantillon est estimée à  $2\text{ }\mu\text{m}$ . Le débattement est de  $100 \times 100\text{ mm}^2$ .

L'opérateur dispose de deux caméras dont une, à haute résolution, est confocale à l'optique de projection. Un jeu de diodes rouges collimatées permet de visualiser le trajet du faisceau pour faciliter l'alignement des optiques.

## **2 Interactions UV/ITO au regard de la littérature sur l'ablation des matériaux massifs**

### **2.1 Mécanismes de couplage UV/ITO et échauffement du matériau**

Nos couches d'ITO absorbent les UV proches (*figure II-7*), et leur coefficient de réflexion de Fresnel  $\mathcal{R}_{\text{ito}}$  est faible en UV (environ 17 % cf. § II.1.4.4). Ce sont donc de bonnes candidates aux traitements par laser à excimères.

Le couplage des électrons atomiques avec les UV tient à la nature d'onde électromagnétique du rayonnement lumineux ; cependant il est plus aisé de raisonner en termes de particules. Situés à des niveaux d'énergie trop profonds, les électrons de cœur sont inaccessibles aux UV. Nous avons déjà évoqué (*chapitre II*) l'absorption des photons UV par les électrons de la bande de valence. Aux deux longueurs d'ondes excimères utilisées, l'énergie d'un seul photon (4 ou 5 eV) suffit à promouvoir un électron dans la bande de conduction ( $E_{\text{g-op}} \approx 3,8\text{ eV}$ , § II.1.5.3). La transition est supposée directe (voir la discussion au § II.1.5.3).

Cependant, d'autres modes de couplage sont possibles :

- la promotion d'électrons dans la bande de conduction à partir de niveaux de défauts (ponctuels ou de surface) nécessiterait des énergies plus faibles que  $E_{\text{g-op}}$  [9]. Mais, ces mécanismes n'ont pas une grande importance ici, compte tenu des faibles coefficients d'absorption  $\alpha$  mesurés dans le domaine du visible (*figure II-10*).
- les fortes fluences accessibles avec les lasers autorisent des processus multiphotoniques [9], qui permettent aux électrons de valence d'accéder directement à des niveaux d'énergie plus élevés (par exemple au niveau In 5p situé

à plus de 7 eV de la B.V., voir le modèle de bandes de J.C.C. Fan et J.B. Goodenough [10], *figure I-6*), ou encore de sortir directement du matériau (travail de sortie de l'ordre de 5 eV [11]).

- enfin, quand la bande de conduction se remplit par le premier processus, les porteurs libres absorbent le rayonnement par effet *bremsstrahlung* (ou "rayonnement de freinage") inverse [12,13,14], comme dans les métaux. Et, la pulsation plasma  $\omega_p$  se déplaçant dans l'UV (relation II-(33)), il peut y avoir une excitation collective du plasma (particulièrement des plasmons de surface lorsque la surface de l'échantillon est rugueuse [14]).

Nous noterons qu'à forte fluence, l'émergence de nouveaux modes de couplage modifie les valeurs des coefficients d'absorption  $\alpha$  (et de  $\kappa_{ito}$ ) mesurés par spectroscopie au *chapitre II*. L'augmentation de  $n$  par le premier processus conduit également à une diminution de l'indice de réfraction  $n_{ito}$  [9]. En conséquence, le coefficient de réflexion de Fresnel  $\mathcal{R}_{ito}$  est aussi modifié (de plus,  $\mathcal{R}$  diminue avec l'élévation de température [15]).

Tous ces processus d'excitation photonique sont très rapides, les temps caractéristiques sont de l'ordre de la picoseconde ou moins [9,12].

Un électron excité reste en interaction avec d'autres particules dans le réseau, ce qui va conduire à la relaxation de l'énergie qu'il a emmagasinée :

- un électron excité peut se recombiner avec le trou laissé dans la bande de valence par émission d'un photon, de manière symétrique à l'absorption. Mais les processus radiatifs sont relativement lents, avec des temps de l'ordre de la nanoseconde ou plus. C'est pourquoi ils deviennent prépondérants lorsque les autres processus de relaxation sont inactifs [9].
- la distribution initiale des états électroniques occupés suite au couplage évolue rapidement sous l'effet des interactions électron-électron (sur ces interactions *cf.* [16]). En environ  $10^{-13}$  s, un quasi-équilibre est atteint, caractérisé par une distribution de Fermi-Dirac [4] et par une "température des électrons"  $T_e$  plus élevée que celle du réseau [17].
- ces électrons en quasi-équilibre entre eux se refroidissent par émission de phonons qui sont les quanta de vibration des ions du réseau. A leur tour, les phonons évoluent vers une distribution de Bose-Einstein [4]. Quelques picosecondes après le couplage, nous pouvons parler d'une température unique du matériau, et décrire les évolutions ultérieures comme des processus thermiques [17]. A l'échelle d'une impulsion nanoseconde (lasers à excimères), nous pouvons considérer que la température électronique est toujours en équilibre avec celle du réseau [9].

## 2.2 Diffusion thermique

La chaleur produite par le couplage des UV se répartit dans le matériau et dans le substrat par conduction. L'équation de diffusion de la chaleur exprime la conservation de l'énergie dans un volume élémentaire  $dx.dy.dz$  en tenant compte de la loi de Fourier [18]. Elle permet de déterminer la distribution de température en fonction du temps. Sa forme générale en coordonnées cartésiennes est :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{\partial q}{\partial t}(x, y, z, t) = \rho_m C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

où  $T$  est la température locale du matériau,  $\rho_m$  sa masse volumique,  $C_p$  sa chaleur spécifique,  $k$  sa conductivité thermique, et  $\frac{\partial q}{\partial t}(x, y, z, t)$  la puissance dissipée par unité de volume dans le matériau. Souvent, par simplification  $k$  est considérée constante, et l'échauffement est supposé uniforme sur toute la surface de l'échantillon. En ne considérant que la propagation en profondeur  $z$ , l'équation (1) devient :

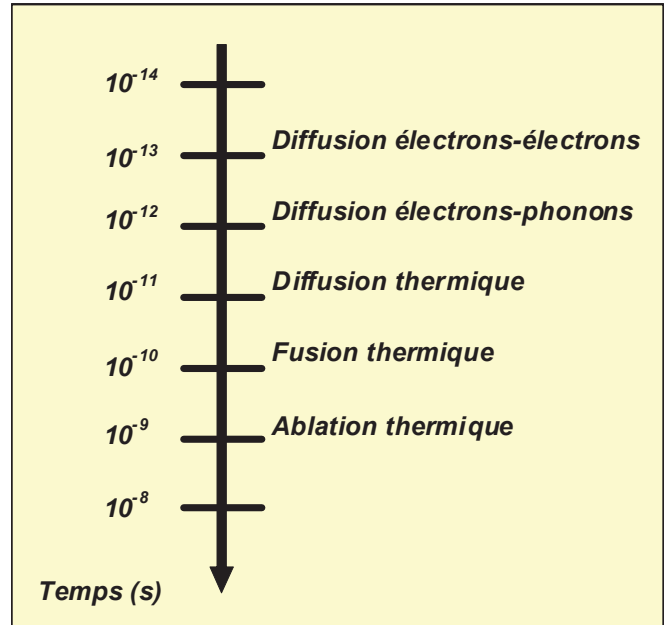
$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{k} \frac{\partial q(z, t)}{\partial t} = \frac{\rho_m C_p}{k} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2)$$

où  $D = k/\rho_m C_p$  est la diffusivité thermique du matériau.

Cependant, dans notre configuration, le traitement mathématique de la diffusion thermique reste complexe. C'est pourquoi, afin de ne pas alourdir cette rédaction, la diffusion, ses modélisations et ses conséquences sont évoquées en détail en *annexe III*. Brièvement, comme la profondeur de diffusion thermique  $z_d$ , à la fin de l'impulsion laser, est supérieure à l'épaisseur  $d_{ito}$  de la couche d'ITO, le rôle du substrat n'est pas négligeable.

Les processus de refroidissement (conduction thermique à travers le substrat, principalement) sont lents ( $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  s) à l'échelle de la durée d'un tir (ns) (*annexe III*), la température de la couche d'ITO croît donc très fortement. En fonction de la fluence absorbée, elle peut atteindre la température de fusion, puis d'ébullition du matériau, en un seul tir laser.

La *figure IV-6* présente, suivant [19], une échelle de temps des interactions qui conduisent à l'ablation du matériau.



*figure IV-6 : échelle de temps des processus intervenant dans l'ablation laser (R. Benzerger [19])*

## 2.3 Ablation

L'ablation est généralement définie comme l'éjection collective, à partir d'un solide, d'une quantité de matière macroscopique sous l'action d'un tir laser de forte fluence, au-dessus d'une valeur seuil [20]. Une telle définition, associée à l'expérimentation, ne dit rien sur les processus physiques qui conduisent à l'ablation, ni sur l'état de la matière éjectée.

Le seuil de fluence pour l'ablation dépend du matériau, de la longueur d'onde, et de la durée de l'impulsion. Sa valeur n'est pas toujours très précise car de la matière peut être éjectée en faible quantité en dessous du seuil d'ablation admis [21], voire en dessous du seuil de fusion [22]. Il s'agit alors plutôt de désorption par laser [23]. La valeur du seuil d'ablation résulte généralement de l'extrapolation à zéro de la première partie (quasi linéaire) de la courbe qui donne la vitesse d'ablation en fonction de la fluence.

Le phénomène d'ablation est complexe et plusieurs mécanismes élémentaires peuvent y contribuer :

- la vaporisation,
- l'explosion de phase,
- la spallation,
- la fragmentation,
- l'explosion coulombienne.

Ces processus se produisent en parallèle et il subsiste de nombreuses controverses et incertitudes sur leur importance respective [21]. Il apparaît également que le seuil d'ablation ne se confond pas nécessairement avec la fluence d'échauffement jusqu'à la température d'ébullition.

Notons que, l'ITO étant un oxyde, il ne peut pas se produire ici de "photoablation" non thermique. Ce terme a été introduit pour décrire le couplage des UV avec les liaisons moléculaires de certains polymères (e.g. polyimide Kapton<sup>®</sup>), suivi de scissions et d'une dégradation du matériau en produits volatils [24-27].

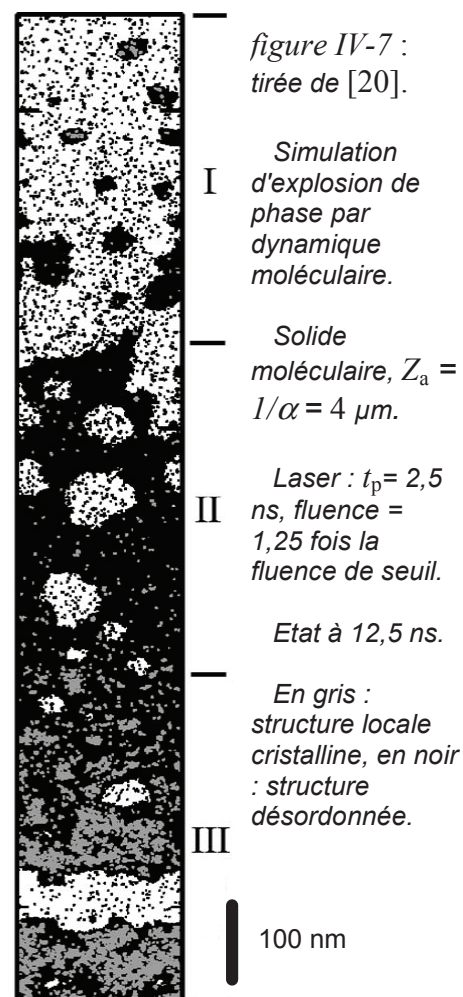
### 2.3.1 Vaporisation

La vaporisation "normale " est définie par A. Miotello et R. Kelly [28] comme l'émission en phase vapeur de particules issues de la surface (par évaporation du liquide ou par sublimation). En considérant que la pression de vapeur permanente du matériau dans l'atmosphère ambiante est nulle, il n'y a aucun seuil de température à la vaporisation normale. A faible fluence, la vitesse de désorption dépend de la fluence par une loi de type Arrhenius [23]. Cependant, en calculant les vitesses d'évaporation aux alentours de la température d'ébullition, A. Miotello et R. Kelly [28] ont montré que la quantité de matière éjectée ne dépasse pas quelques couches atomiques dans les quelques nanosecondes que dure un tir excimère. Une ébullition classique, qui nécessite une nucléation hétérogène (sur des microdéfauts variés), et la diffusion des bulles formées vers la surface, est également difficile dans des temps aussi courts. L'explosion de phase (ou ébullition explosive) est d'après [28] le mécanisme le plus efficace de l'ablation thermique.

### 2.3.2 Explosion de phase

Dans ce mécanisme, toujours suivant [28], le matériau est d'abord surchauffé à pression constante dans un état métastable jusqu'à la température critique, ou plus précisément, jusqu'à la limite "spinodale" (la notion thermodynamique de démixion spinodale est définie et commentée par exemple dans [29]). Une nucléation homogène conduit ensuite, en un temps très court, à la formation d'un mélange de vapeur et de gouttelettes liquides. Un calcul thermodynamique montre que la vitesse de nucléation homogène ne devient appréciable que près de la température critique, ce qui fait que l'explosion de phase "ressemble à un processus à seuil" [28].

Toutefois, le modèle précédent est fortement contesté par D. Perez et L.J. Lewis [20,30] à partir de simulations de dynamique moléculaire (cf. annexe III). Ces auteurs insistent sur le confinement inertiel du





matériau irradié (dès que l'on considère l'échauffement sous la surface), ce qui conduit d'après eux à un mécanisme d'explosion de phase différent : le processus débute par un chauffage quasiment à volume constant, suivi de la fusion, et d'une nucléation homogène des bulles (*figure IV-7*, région II), (ou d'une nucléation hétérogène plus profond sous la surface, région III). La détente du mélange est ensuite quasiment isotherme.

### 2.3.3 Spallation

En ablation laser, le terme "spallation" désigne la séparation d'une couche de matière (de quelques nm d'épaisseur) de la masse de l'échantillon irradié, sous l'effet des contraintes induites par un tir [23,31]. Ce phénomène concerne aussi bien les matériaux moléculaires que les métaux. La formation d'une onde de pression est une conséquence naturelle du dépôt rapide d'énergie par un tir laser de courte durée. L'onde de pression (susceptible éventuellement de se réfléchir sur l'interface avec le substrat) comporte une phase de compression suivie d'une phase de dépression. Les simulations par dynamique moléculaire montrent que, dans certaines conditions, près de la surface où la température affaiblit la cohésion du matériau, les contraintes en tension (normales à la surface) conduisent à la nucléation puis à la coalescence de vacuoles (il n'y a pas de libération de vapeur du matériau), et finalement à la fracture mécanique du matériau de la cible. Quand la spallation se produit, la fluence nécessaire est inférieure au seuil d'explosion de phase.

*Nota* : en mécanique, quand une onde de choc est générée par l'impact d'un projectile ou d'un tir laser de forte puissance sur la face arrière d'une tôle métallique (sans intrusion), la "spallation" désigne l'expulsion de particules par la face avant, obtenue en conséquence. La spallation par impact laser a été proposée comme test d'adhérence des revêtements [32,33,34].

### 2.3.4 Temps de confinement

Les circonstances favorables à l'un des deux mécanismes précédents sont approximativement repérées par la durée d'un tir  $t_p$  [21,23].

Si nous définissons le temps de diffusion thermique  $t_d$  par :

$$t_d = z_a^2 / D, \quad (\text{ou : } t_d = d_{ito}^2 / D, \quad \text{si } d_{ito} < z_a) \quad (3)$$

avec  $D$  la diffusivité, et  $z_a = 1/\alpha$  la profondeur d'absorption optique, il y a "confinement thermique" si  $t_p < t_d$ . La durée du tir étant également plus courte que le temps nécessaire à la nucléation hétérogène des bulles de vapeur et à leur diffusion, l'explosion de phase est ainsi favorisée.

Le temps caractéristique nécessaire au retour à l'équilibre mécanique  $t_m$  est défini par [21,23] :

$$t_m = z_a / c_s \quad (4)$$

où  $c_s$  est la vitesse du son dans le matériau. Si  $t_p < t_m$ , il y a "confinement de contraintes" et génération d'une onde thermoélastique de grande amplitude conduisant à la spallation.

$z_a$  et  $D$  sont données en *annexe III*. La vitesse du son dans l'ITO amorphe n'a pas été mesurée à notre connaissance, mais par comparaison avec les matériaux vitreux [35], elle peut être estimée à  $c_s \approx 3000 \text{ m.s}^{-1}$ . Nous obtenons (*tableau IV-2*) :



tableau IV-2 : temps caractéristiques de confinement et durée d'un tir

Longueur d'onde XMR	$t_d$	$t_m$	$t_p$
248 nm	$1,9 \cdot 10^{-9}$ s	$1,5 \cdot 10^{-11}$ s	$20 \cdot 10^{-9}$ s
308 nm	$5,4 \cdot 10^{-9}$ s	$2,6 \cdot 10^{-11}$ s	$15 \cdot 10^{-9}$ s

Avec nos lasers nanosecondes, nous restons proches du confinement thermique. Ce qui fait qu'aux fluences modérées, les métaux par exemple subissent une vaporisation normale, tandis qu'à fortes fluences, quand la vitesse de nucléation homogène dépasse la vitesse de vaporisation en surface (et la vitesse du refroidissement associé), nous pouvons assister à une explosion de phase [21,36]. Mais le confinement de contraintes n'est accessible qu'avec des lasers picosecondes. Les phénomènes de spallation sont donc exclus *a priori* avec des lasers à excimères.

### 2.3.5 Fragmentation

Un phénomène de fragmentation du matériau peut aussi se produire à forte fluence, en conséquence de son expansion rapide. La fragmentation intervient quand l'énergie potentielle élastique stockée dans une région de la cible égale l'énergie de surface que cette région aurait si elle était isolée [37]. Ce mécanisme résulte d'une faible profondeur d'absorption optique  $z_a$ . Il provoque l'éjection de nombreux clusters.

*Nota* : pour les métaux  $z_a$  est de l'ordre de 12 nm en UV [38]. Pour l'ITO nous avons mesuré  $z_a = 46$  nm à 248 nm et  $z_a = 78$  nm à 308 nm (§ AIII-2.1). Une fragmentation à forte fluence est donc moins probable à 308 nm.

Finalement, lorsque la densité d'énergie est suffisante, les simulations montrent que la couche de surface de la cible est complètement atomisée et se trouve en expansion très rapide. Elle suit le comportement isentropique d'un gaz parfait ( $T \propto \rho^{2/3}$ ) [37]. Très peu de clusters sont alors présents.

### 2.3.6 Explosion coulombienne

Les mécanismes ci-dessus, décrits principalement à partir de la dynamique moléculaire, ne prennent pas en compte les phénomènes électriques. Sous l'effet de l'absorption des photons, les électrons d'un non-métal peuplent la bande de conduction. Aux faibles intensités, il se constitue un réservoir d'électrons libres dans la profondeur d'absorption optique  $z_a$  [36]. Ces électrons peuvent gagner suffisamment d'énergie par *bremsstrahlung* inverse pour provoquer des ionisations par collision et des phénomènes d'avalanche. Ce qui conduit à une forte population d'électrons énergétiques près de la surface, qui se comporte alors comme un métal [9].

L'énergie cinétique de certains électrons provenant de l'absorption multiphotonique ou des avalanches dépasse le travail de sortie du matériau. Ils quittent la surface de la cible provoquant une rupture au moins locale de sa neutralité électrique. Le champ électrique local peut dépasser  $10^8$  V.m<sup>-1</sup> dans des conditions d'ablation nanoseconde normales [36,39]. Si l'énergie des électrons dépasse l'énergie de liaison ionique, le champ créé extrait les ions du solide [13].

Il a été montré que cette émission d'ions joue un rôle dans l'initialisation du processus d'ablation en régime nanoseconde, près du seuil d'ablation, principalement pour les matériaux diélectriques et les semiconducteurs [9,22,36]. Le terme "d'explosion coulombienne" désigne plutôt la désintégration électrostatique de plusieurs monocouches superficielles obtenue en

régime femtoseconde, tandis qu'en régime nanoseconde l'émission d'ions par la surface serait plus continue [40].

## 2.4 Panache

La matière éjectée par l'ablation laser forme un panache lumineux (*plume*) au dessus du spot irradié (*figure IV-8*). Ce panache est constitué, en conséquence des mécanismes ci-dessus, de particules (essentiellement de gouttelettes fondues), de vapeurs, d'atomes excités, d'ions et d'électrons, qui forment un plasma. Le panache d'ablation est un sujet complexe qui fait l'objet de nombreuses études [41], que nous ne développerons pas. Notons toutefois quelques points qui nous aideront à mieux appréhender la gravure laser :

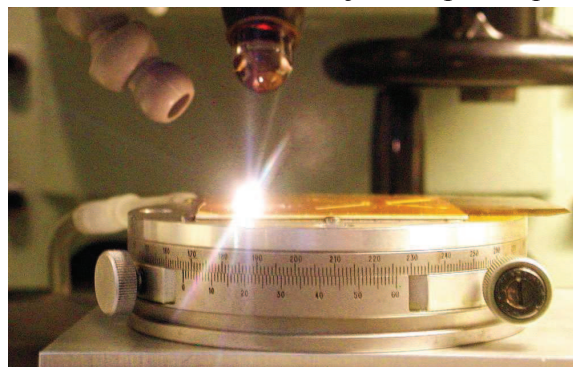


figure IV-8 : panache, ablation de polyimide

Quand la durée d'une impulsion laser  $t_p$  est supérieure à quelques picosecondes, le panache vient former un écran entre le faisceau laser et la cible [9,19]. Le couplage UV-panache se réalise par absorption de photons par les électrons libres (*bremsstrahlung* inverse) et par photoionisation [42]. Ainsi, au-delà du seuil d'ablation, la fluence effective arrivant à la surface de la cible n'est qu'une fraction décroissante de la fluence incidente [43,44,45].

Cet écrantage accentue donc l'effet de seuil d'ablation puisqu'il faut fournir plus d'énergie que la quantité réellement incidente sur la cible. Avec les métaux, qui sont par ailleurs réfléchissants et bons conducteurs thermiques, l'effet d'écrantage par le panache contribue à la difficulté à dépasser le stade de la fusion-vaporisation, malgré des fluences de l'ordre de la dizaine de  $\text{J.cm}^{-2}$  (sur nos installations).

L'éjection massive de matière sous l'impulsion d'un laser nanoseconde conduit à une diffusion optique importante du faisceau UV par le panache [9,21]. Le faisceau peut également se trouver défocalisé par réfraction [9]. Il a été montré que les effets du panache affectaient la précision de microperçages par laser à 248 nm [46].

L'expansion du panache est très rapide ( $\approx$  de  $5000 \text{ m.s}^{-1}$  [46] à  $30000 \text{ m.s}^{-1}$  [45,47]). Néanmoins, il reste lumineux quelques microsecondes après la fin de l'impulsion laser [19]. Quand l'expansion (supersonique) intervient dans un gaz ambiant à la pression atmosphérique, des simulations ont montré la possibilité de fractionnements du panache, de mouvements en partie rétrogrades et de rebondissements sur la cible [47,48]. Un effet de diffusion et de thermalisation du panache par le gaz ambiant est également à prendre en compte [48,49], d'où le redépôt de "suies" sur les zones de la couche voisines du spot d'ablation.

Si l'ablation est réalisée sous un vide de qualité suffisante ( $P \lesssim 0,1 \text{ mbar}$ ), la matière pourra se condenser en couche mince sur un substrat placé en regard. Cette méthode de dépôt (généralement désignée par l'acronyme anglo-saxon PLD *Pulsed Laser Deposition*) est réputée congruente car l'ablation n'est pas sélective. Elle est donc particulièrement appréciée pour former des couches de matériaux complexes tels que les oxydes supraconducteurs [50,51]. Le problème majeur pour la qualité des dépôts est de limiter la quantité de gouttelettes se déposant (relativement tardivement) sur l'échantillon [19].

En plus des gouttelettes éjectées de la cible par les mécanismes décrits, le panache peut être le lieu d'une condensation de particules, en régime nanoseconde [45]. Leur formation serait favorisée par une pression élevée (atmosphérique) du gaz ambiant. Les modèles leur prédisent une taille de 1 à quelques 100 nm. Les particules plus grosses provenant de la cible.

Enfin, quand une couche superficielle de la cible est fondue (cas des métaux traités avec une impulsion longue à forte fluence, en particulier), la pression exercée par le panache en expansion sur le bain liquide expulse également des gouttelettes [45,52,53] qui peuvent retomber au voisinage du spot d'ablation.

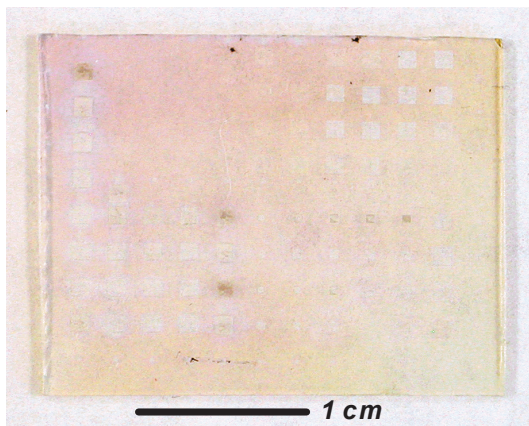
### 3 Etude expérimentale des interactions UV/ITO sur couches minces

#### 3.1 Observations

En vue d'étudier leur comportement en fonction de la fluence, aux deux longueurs d'ondes disponibles, nous avons choisi deux échantillons de couches minces d'ITO optimisées: ITO 244 pour 248 nm et ITO 277 pour 308 nm (*figure IV-9*). Mis à part la longueur d'onde, ils ont été traités de manière analogue. Leurs caractéristiques sont résumées dans le *tableau IV-3*.

*tableau IV-3 : couches ITO d'essai*

Echantillon / longueur d'onde	ITO 244 / 248 nm	ITO 277 / 308 nm
Epaisseur $d_{ito}$ de la couche	180 nm	167 nm
Résistance par carré $R_s$	33,7 $\Omega/\square$	35,0 $\Omega/\square$
Largeur de bande interdite $E_{g-op}$	3,73 eV	3,78 eV
$\alpha$ (corrigé par le coeff. C, cf. § II.1.4)	$2,15 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$	$1,28 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$



*figure IV-9 : photo : ITO 244, substrat de test à 248 nm ; schéma : nombre de tirs et fluences  $F$  testées, spot par spot.  $R$  = taux de réduction affiché,  $A$  = transmission de l'atténuateur en %*

		R=4 A=100										R=1,5 A=30		R=1,5 A=36		R=1,5 A=42		R=1,5 A=48		R=1,5 A=60		R=1,5 A=74		R=1,5 A=90		R=2 A=70		R=2 A=90		R=3 A=60		R=5 A=100																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
		C. 2										C. 3										C. 4										C. 5										C. 6										C. 7										C. 8										C. 9										C. 10										C. 11																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
ligne	nombre de tirs	F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm <sup>2</sup> )										F (mJ/cm<									

tableau IV-4 : résumé des observations sur les échantillons de test

$\lambda = 248 \text{ nm}$		$\lambda = 308 \text{ nm}$	
	$F \text{ (mJ/cm}^2\text{)}$		
changement de couleur local	50		
	60	changement de couleur local	
	75	fissures sous les franges	
changement de couleur généralisé	95	fissures	
fissures et fractionnement sous les franges, avec marbrures			
fissures généralisées	110	fissures généralisées + cristallites	
large fractionnement (1000 tirs)	120		
	170	début d'écaillage + début de fusion des bords hors contact du substrat	
pelliculage au 1 <sup>er</sup> tir, début de fusion	200		
	240	écaillage généralisé au 1 <sup>er</sup> tir	
	250	écaillage total du motif	
délamination généralisée au 1 <sup>er</sup> tir, expulsion de pellicules	275		
	300	fusion et rassemblement en billes	
pelliculage total du motif au 1 <sup>er</sup> tir	360		
pellicule fondue			
fusion partielle et résidus en vaguelettes	500		
	550	fusion partielle du verre sous les billes	
idem, extérieurs fissurés et cristallisés	940		
résidus fondus en vaguelettes au 1 <sup>er</sup> tir	2 000		
idem + image déformée par le plasma	4 000	ablation totale	
ablation quasi-totale au 1 <sup>er</sup> tir, déformation grossière de l'image	13 000		

### 3.2 Discussion et interprétation des phénomènes observés

#### 3.2.1 Changements de couleur

Aux très faibles fluences ( $F \gtrsim 50$  à  $F < 100 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ), on ne constate que des changements de couleur de la couche d'ITO. Il faut cumuler 100 ou 1000 tirs pour les observer clairement (figure IV-10). Les fissures qui apparaissent localement correspondent à des fluences plus élevées sous les maxima d'intensité des franges de diffraction (cf. annexe IV). En dehors des franges, les couleurs variées (de localisations grossièrement répétitives

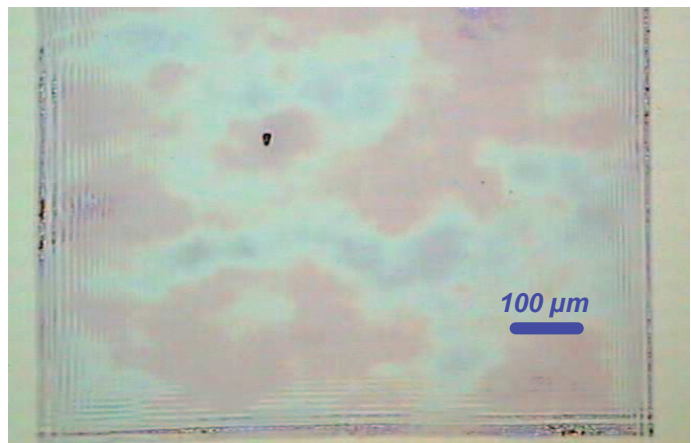


figure IV-10 : ITO traité à 248 nm, 96 mJ.cm<sup>-2</sup>, 1000 tirs : changements de couleur d'interférences



d'un spot à l'autre) reflètent le manque d'homogénéité de la fluence dans le spot. Compte tenu de sa faible épaisseur et de son caractère transparent dans le visible, les couleurs de l'ITO sont essentiellement dues à des interférences entre les faces de la couche mince. Les changements de couleur résultent donc de changements d'indice de réfraction et/ou d'épaisseur de la couche, conséquences d'une probable densification (sur la photo de la *figure IV-10*, si l'épaisseur  $d_{ito} = 0,18 \mu m$  était inchangée, la "teinte sensible" obtenue correspondrait à un indice  $n_{ito}$  dans le visible d'environ 2,2 ; cf. *tableau II-2*). Des modifications locales analogues ont été mises à profit par d'autres auteurs pour inscrire des hologrammes dans l'ITO par laser UV [54].

Dans l'approximation du solide semi-infini (cf. § *AIII-2.2.2*), la température  $T(0, t_p)$  atteinte en surface après un tir est :

$$T(0, t_p) = T_i + \frac{\phi_s z_d}{k\sqrt{\pi}} \quad (5)$$

où  $T_i$  est la température ambiante,  $\phi_s$  la fluence absorbée,  $z_d$  la profondeur de diffusion, et  $k$  la conductivité thermique du solide. Une règle de proportionnalité basée sur la fluence  $\phi_s$  nécessaire à un début de fusion ( $\approx 190 \text{ mJ.cm}^{-2}$  d'après [55] cf. § *AIII-3.3.2*) indique que la température atteinte par la surface de la couche, à seulement  $50 \text{ mJ.cm}^{-2}$  (et à 248 nm), est d'environ  $520^\circ\text{C}$ .

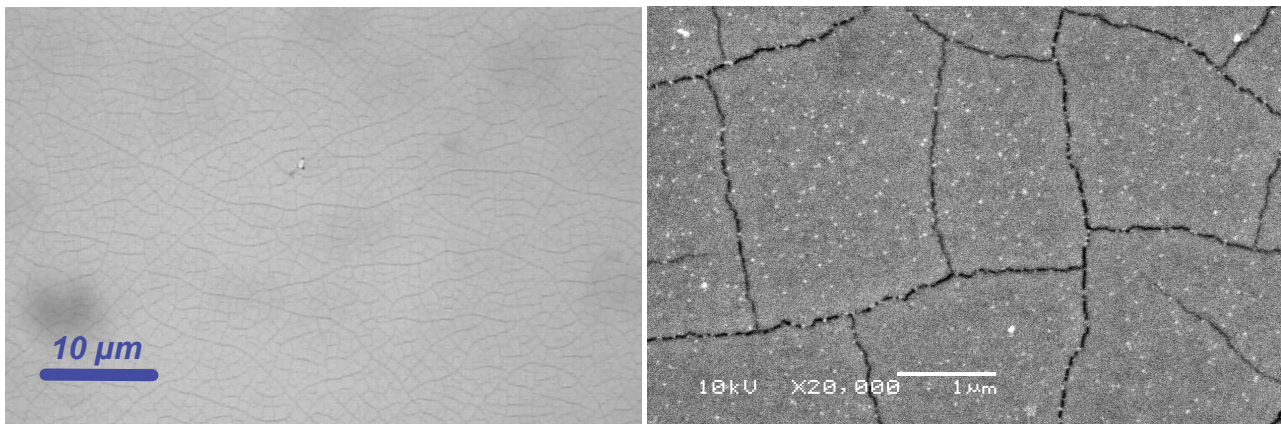
Bien que nous soyons très éloignés du confinement de contraintes, source d'ondes de choc (§ 2.3.3), à chaque tir les échauffements rapides génèrent dans la couche de fortes contraintes en compression, car sa dilatation thermique est frustrée tant qu'elle reste solidaire du substrat encore froid.

Or, obtenues par pulvérisation cathodique "douce" à température ambiante, nos couches minces d'ITO sont moins denses que le matériau massif [56,57,58]. Leur densité atteint au mieux 95 % de celle du matériau massif [59]. Nous pouvons donc avancer l'hypothèse que les contraintes en compression dépassent la limite élastique. D'où une densification de la couche sous l'effet des "coups de batoirs" répétés. Mais à ce stade, la limite de rupture n'est pas atteinte, ni en compression, ni en tension.

*Nota* : sur nos couches d'ITO optimisées amorphes, la densification schématisée ci-dessus semble aller de pair avec une relaxation de contraintes initiales en compression et avec la cristallisation, phénomènes qui seront traités au *chapitre V*.

### 3.2.2 Faïençage

Aux faibles fluences, à partir de  $95\text{-}110 \text{ mJ.cm}^{-2}$  environ, et aux deux longueurs



*figure IV-11a* : ITO 277, 308 nm,  $114 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , 10 tirs, faïençage *figure IV-11b* : ITO 277, 308 nm,  $114 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , 10 tirs, faïençage



d'ondes, des fissures se généralisent dans de larges plages à l'intérieur des motifs (*figure IV-11*), de manière analogue au faïençage par fatigue thermique des matériaux vitreux ou des aciers [60,61]. Par le même calcul que ci-dessus, la température de surface est estimée à plus de 1000 °C (à 248 nm). Comme ci-dessus, nous suggérons que la limite élastique est dépassée en compression pendant la phase d'échauffement de la couche. La résistance du matériau est affaiblie par la température élevée, ce qui favorise la relaxation de ses contraintes et sa densification.

A la fin de cette phase, le substrat en verre s'est beaucoup moins échauffé que la couche, et, d'autre part, son coefficient de dilatation est plus faible que celui de l'ITO (*annexe III*). Comme les contraintes ont été relaxées à la température la plus élevée, la couche est mise en tension au refroidissement. La limite de rupture est dépassée, et il apparaît un faïençage de la couche mince.

Pour le présent chapitre, dans la perspective de la gravure laser, nous limiterons notre discussion des effets des faibles et très faibles fluences aux aspects thermomécaniques ci-dessus. Les *chapitres V* et *VI* traiteront de la cristallisation par recuit et des changements de propriétés électriques.

### 3.2.3 Ecaillage, délamination et fragmentation

Une séparation entre la couche et le substrat commence à se manifester vers 170 mJ.cm<sup>-2</sup> à 308 nm, et vers 120 mJ.cm<sup>-2</sup> à 248 nm (en dehors des franges). L'examen de la morphologie obtenue permet de distinguer deux mécanismes :

- A 308 nm, des écailles présentent des bords relevés, tandis que leur centre semble encore collé au substrat. C'est le signe que la couche était en tension avant la perte d'adhérence, dans la continuité de l'interprétation du faïençage. La relaxation des contraintes se fait par contraction de la couche. Le délaminage commence à partir

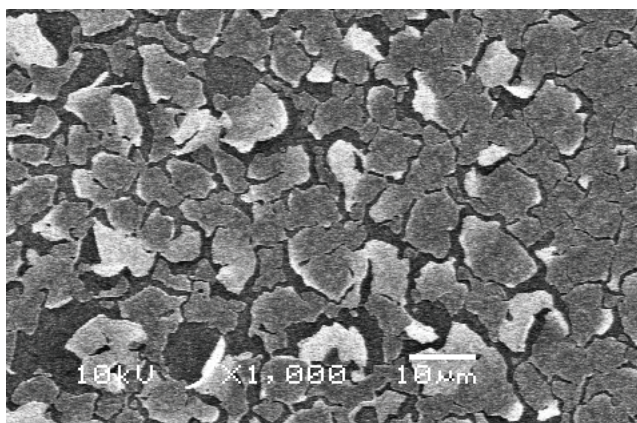


figure IV-12a : 308 nm, 170 mJ.cm<sup>-2</sup>, 100 tirs, écaillage sous le spot.

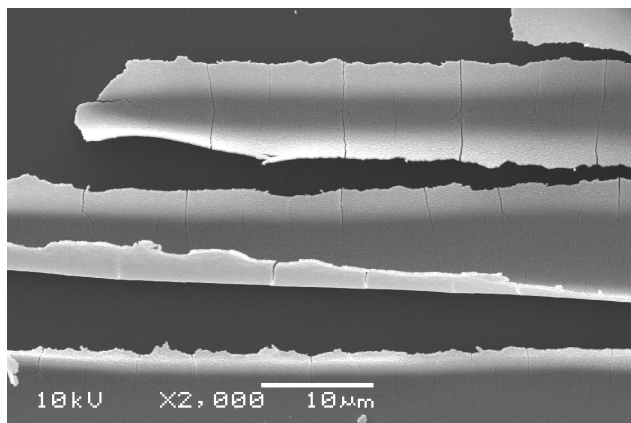


figure IV-12b : 308 nm, 240 mJ.cm<sup>-2</sup>, 1 tir, écaillage sous les franges

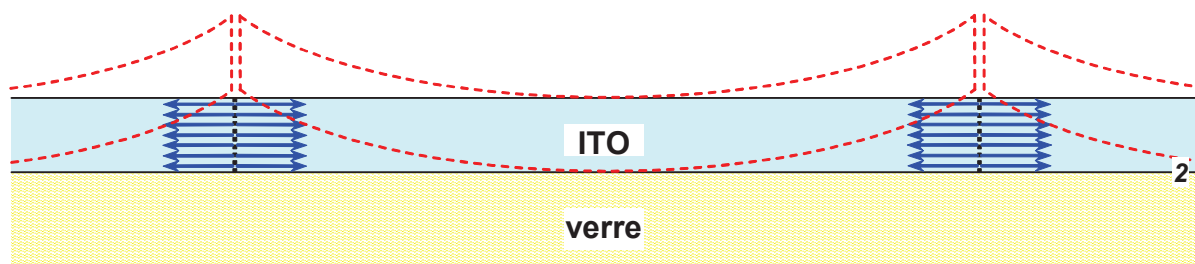


figure IV-13 : 308 nm, relaxation des contraintes en tension au refroidissement, et écaillage

des fissures quand les contraintes l'emportent sur l'adhérence, alors que le centre des écailles, qui adhère encore au substrat par l'interface, ne peut pas se contracter librement (figures IV-12 et IV-13).

Vers  $240 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , ce processus d'écaillage conduit à décaper l'échantillon au premier tir, sur environ 80 % du spot. La recherche d'indium par EDX sur la surface décapée est négative (tableau II-7). Il n'y a pas eu d'interdiffusion entre la couche et le substrat de verre.

- A  $248 \text{ nm}$  par contre, les zones de décollement sont boursouflées (figures IV-14a et IV-15), signe que la délamination de la couche est intervenue pendant une phase de compression. Vers  $270 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , des pellicules sont même expulsées brutalement et retombent en pluie tout autour du spot (figure IV-14b). Dans ce cas également, la recherche d'indium par EDX sur la surface décapée est négative (tableau II-7).

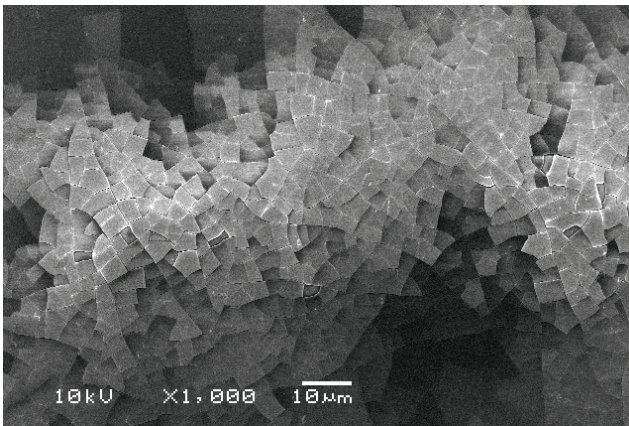


figure IV-14a :  $248 \text{ nm}$ ,  $120 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , 1000 tirs, écaillage sous le spot

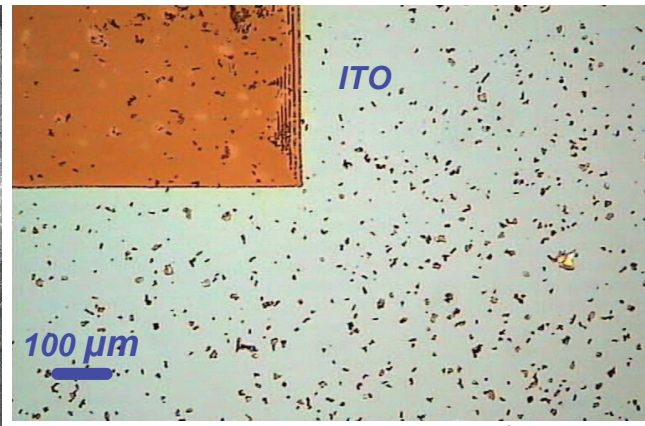


figure IV-14b :  $248 \text{ nm}$ ,  $270 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , 100 tirs, expulsion de pellicules

Nous interprétons ce comportement différent aux deux longueurs d'ondes de la manière suivante :

A  $308 \text{ nm}$ , l'échauffement est relativement homogène dans l'épaisseur de la couche puisque la profondeur d'absorption optique  $z_a$  représente environ la moitié de l'épaisseur  $d_{\text{ito}}$  de la couche, et qu'une partie  $R_\phi$  du flux de chaleur résultant de l'absorption, non stockée directement, est réfléchi sur l'interface 2 film ITO / substrat de verre (tableau IV-5 et annexe III). La couche supporte alors sans dommage apparent la phase de compression. De par sa nature largement amorphe (au moins au premier tir) la viscosité de l'ITO diminue avec la température, à la manière d'un verre. Les contraintes thermiques en compression peuvent se relaxer à la fin de l'impulsion grâce aux températures élevées atteintes.

tableau IV-5 : absorption dans les couches d'ITO d'essai

Echantillon / longueur d'onde	ITO 244 / $248 \text{ nm}$	ITO 277 / $308 \text{ nm}$
$z_a = 1/\alpha$ (nm) (profondeur à 63 % d'absorption)	46	78
Profondeur $z$ à 90 % d'absorption (nm)	107	180
Epaisseur $d$ de la couche (nm)	180	167

A  $248 \text{ nm}$ , l'échauffement est plus concentré dans la partie supérieure de la couche, puisque  $z_a$  ne représente plus que 25 % de l'épaisseur. De plus, nous avons vu (au § 2.1) que, dès les premiers instants d'un tir, la partie supérieure de la couche commence à s'enrichir en électrons libres et acquiert un caractère métallique. Le coefficient d'absorption est donc renforcé dans cette zone par rapport au coefficient  $\alpha$  mesuré au spectrophotomètre (§ 2.1). En

quelque sorte, le confinement aggrave le confinement, les contraintes sont plus concentrées, et nous nous rapprochons des conditions de fragmentation évoquée au § 2.3.5 [37].

Des contraintes de cisaillement à l'interface 2 s'ajoutent aux contraintes en compression. Elles peuvent atteindre 20 % des contraintes en compression dans le film et provoquer la délamination [62], même si la limite élastique de l'ITO n'a pas été atteinte [63]. Notons enfin que cette fragmentation à 248 nm débute à des fluences plus faibles que l'écaillage à 308 nm, donc avec un matériau globalement moins ramolli.

Au niveau du bilan énergétique (cf. § 2.3.5), remarquons qu'il faut généralement dépenser moins d'énergie pour délaminer une couche que pour provoquer la rupture du matériau massif, ce qui facilite sans doute la séparation observée. L'énergie excédentaire stockée dans le film est convertie en énergie cinétique des fragments expulsés [64].

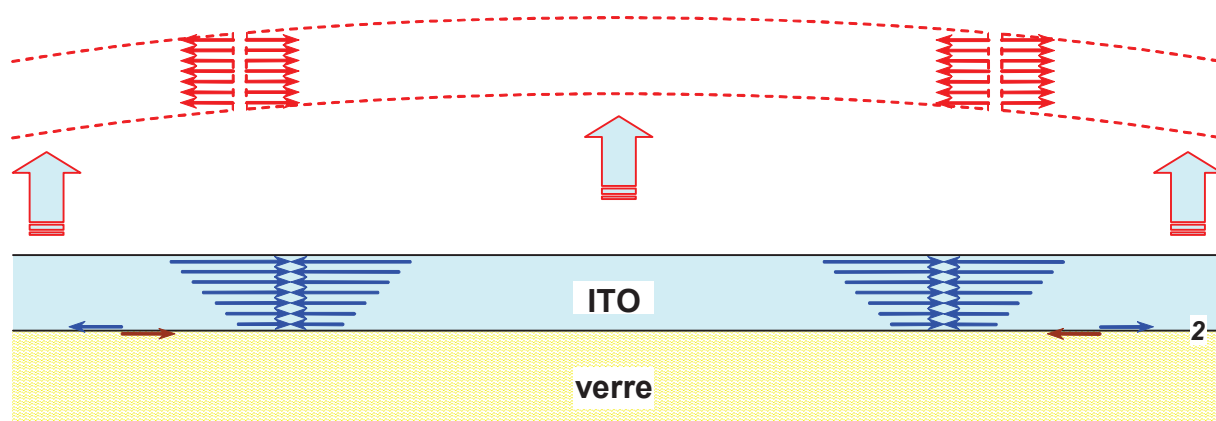


figure IV-15 : 248 nm, contraintes en compression et en cisaillement à l'échauffement, suivies d'une délamination puis d'un fractionnement

Au niveau du mécanisme (figure IV-15), nous suggérons que la délamination se produit en premier lieu sous l'effet des contraintes en cisaillement, d'où l'expulsion de la couche mince, qui est alors le siège d'une relaxation brutale des contraintes en compression par son allongement. La fragmentation interviendrait immédiatement après, dans une phase de dépression avant le retour à l'équilibre. A l'appui de cette hypothèse, nous notons d'une part que les matériaux vitreux sont plus fragiles en traction qu'en compression. D'autre part, nous avons observé à une fluence un peu plus élevée ( $360 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ), un pelliculage complet du spot irradié dès le premier tir, et comme l'échauffement et le ramollissement de la pellicule expulsée sont intervenus rapidement à cette fluence (avant la fin de l'impulsion), la pellicule est retombée froissée sur le spot sans se fractionner (figure IV-16).

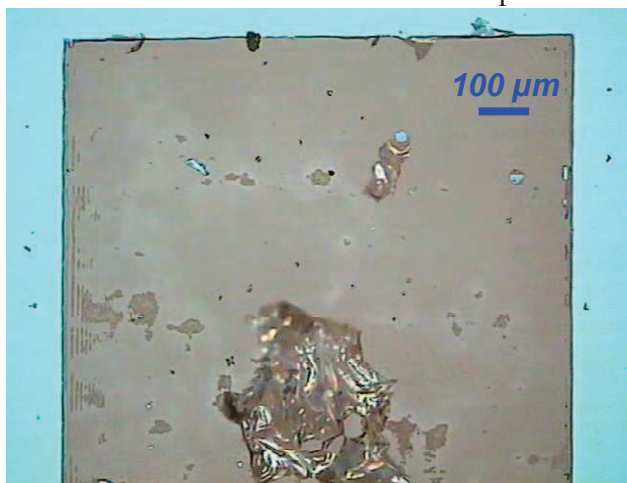


figure IV-16 : 248 nm,  $360 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , 1 tir, pellicule expulsée et froissée

T. Szörényi *et al.* [65] ont étudié l'ablation de couches minces commerciales d'ITO sur verre en fonction de l'épaisseur  $d_{\text{ito}}$  de la couche, avec un dispositif sensiblement identique au nôtre à 248 nm. Aux deux épaisseurs les plus faibles, 70 et 160 nm, ils ont obtenu ce qu'ils ont



nommé une "ablation propre" du matériau solide. Pour  $d_{\text{ito}} = 160$  nm, cette délamination se produit entre 150 et 390  $\text{mJ.cm}^{-2}$ , en assez bon accord avec nos constatations. Les auteurs l'attribuent aux fortes contraintes à l'interface avec le substrat, dues à la température élevée atteinte par l'ITO à l'interface, car la profondeur d'absorption  $z_a$  est une fraction importante de l'épaisseur. Par contre, à  $d_{\text{ito}} = 500$  nm, l'ablation procède couche par couche, comme pour un matériau massif, alors que la température à l'interface 2 ne dépasse pas 330 °C, d'après leurs simulations.

Dans un contexte légèrement différent (ITO commercial sur polymère PET,  $d_{\text{ito}} = 120$  nm et laser Nd:YAG 1064 nm), D.A. Willis et A.L. Dreier [64] ont obtenu "l'ablation" de couches d'ITO avec des bords de spot fragmentés, non fondus, analogues à ceux de la *figure IV-16*. Ils ont pu photographier les fragments expulsés "en vol" et mesurer leur vitesse, de l'ordre de 100  $\text{m.s}^{-1}$  près du seuil. Ils analysent également leurs résultats comme des délaminations induites par les contraintes en cisaillement, à la manière des couches de métaux durs sur silice [63 et références incluses].

*Nota 1* : mis à part les différences d'échelle, le processus ci-dessus de délamination et de fragmentation de la couche ne diffère de la spallation (§ IV-2.3.3) que parce que l'origine de la décohérence est attribuée aux contraintes en cisaillement à l'interface, et non pas aux contraintes normales à la surface.

*Nota 2* : comme nous le verrons au *chapitre VI*, la conductivité de la couche d'ITO augmente sous illumination UV et arrive à un plateau au bout de quelques secondes [66]. C'est une autre conséquence du mécanisme d'enrichissement superficiel en électrons libres évoqué ci-dessus. A l'arrêt des UV la décroissance de la conductivité est lente, et donc également la décroissance du nombre de porteurs  $n$ , et celle de  $\alpha$ . Cette rémanence explique l'effet d'induction noté par [67] à faible fluence *sur*  $\text{InO}_x$ . Un premier tir augmente la vitesse d'ablation des suivants, ce qui a permis aux auteurs d'imprimer, sans délamination, des réseaux submicroniques, à 248 nm et à des fluences moyennes de l'ordre de 110  $\text{mJ.cm}^{-2}$ . Mais à forte fluence, cet effet est masqué par les mécanismes d'ablation classiques.

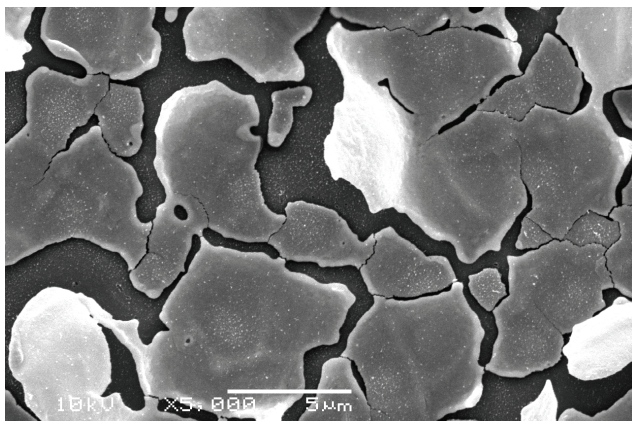
### 3.2.4 Fusion de l'ITO

*Remarque liminaire* : comme un verre, nos couches principalement amorphes n'ont pas de point de fusion défini, sauf après une improbable cristallisation complète de la couche, par effet de recuit avant la fusion (*cf. chapitre V*). Toutefois, à partir d'une certaine fluence laser, la morphologie des couches après refroidissement témoigne qu'une viscosité suffisamment basse a été atteinte pour permettre à la tension superficielle de modeler les formes. Pour simplifier, nous admettrons alors que le point de fusion du matériau polycristallin (*cf. annexe III*) a été atteint, à la fluence considérée.

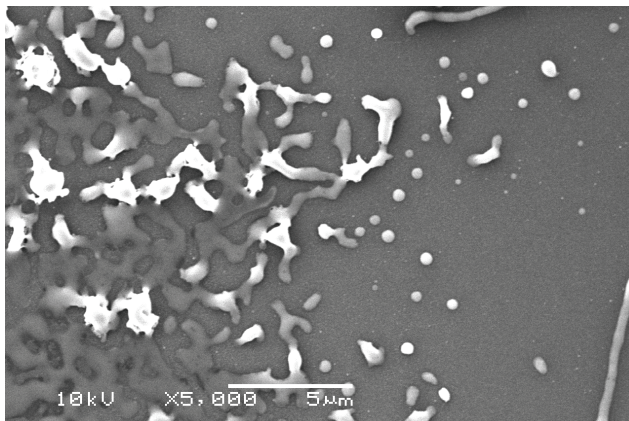
#### ■ Fusion à 308 nm

A 308 nm, un examen plus détaillé (*figure IV-17*) montre un début de fusion dès 170  $\text{mJ.cm}^{-2}$ , mais il n'affecte que le pourtour des écailles et nécessite le cumul de nombreux tirs. Après quelques tirs, les bords relevés des écailles ne sont plus en contact thermique direct avec le substrat. Les calories déposées à ces endroits doivent alors parcourir un chemin considérablement plus long pour s'évacuer par conduction, et le temps de refroidissement augmente d'où un effet cumulatif local après plusieurs tirs. Le seuil de fusion de la couche restée en contact avec le substrat est certainement plus élevé que 170  $\text{mJ.cm}^{-2}$ .

A  $295 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , le matériau restant sur le substrat est fondu. Il tend à se rassembler en billes (*figure IV-18*). Le ramollissement de la couche devient plus rapide que son écaillage par le jeu des contraintes. Le seuil de fusion de la couche (même en contact avec le substrat) a été dépassé.



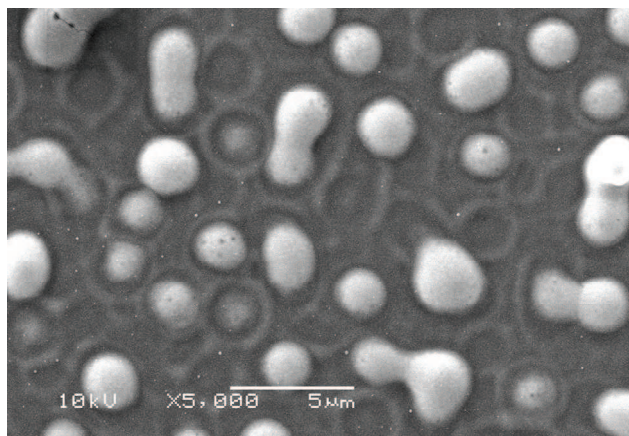
*figure IV-17* : 308 nm,  $170 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , 100 tirs, fusion des bords des écailles.



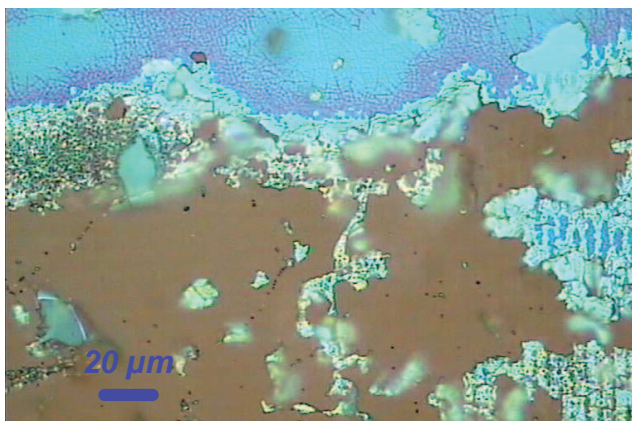
*figure IV-18* : 308 nm,  $295 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , 100 tirs, fusion complète

A  $440 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , l'ITO fondu est rassemblé en billes de  $2 \mu\text{m}$  environ (dont le volume total est équivalent à celui de la couche initiale, *figure IV-19*). Plus épaisses que la couche mince, elles s'échauffent à chaque tir dans un processus en partie cumulatif. Ce phénomène a deux conséquences :

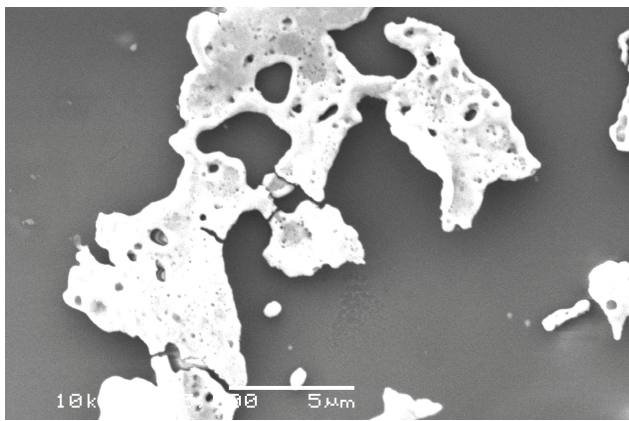
- comme le diamètre d'une bille est grand devant la profondeur d'absorption optique  $z_a$  (*tableau IV-5*), il faudra augmenter considérablement le nombre de tirs (et la fluence) pour parvenir à l'ablation de ces billes, si on les laisse se former.
- les calories emmagasinées par les billes d'ITO s'écoulent lentement dans le substrat par une surface de contact réduite. Bien qu'il absorbe très peu les UV à cette longueur d'onde, le verre s'échauffe



*figure IV-19* : 308 nm,  $440 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , 10 tirs, ITO rassemblé en billes, cuvettes du substrat



*figure IV-20a* : 248 nm,  $215 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , 10 tirs, fusion partielle dans le spot.



*figure IV-20b* : 248 nm,  $215 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , 10 tirs, fusion partielle



localement autour du contact. Il dépasse alors sa température de ramollissement (*annexe III*) et se forme en cuvette autour de chaque bille. Ces cuvettes persistent après le décapage total des billes d'ITO par de nombreux tirs (voir le point suivant "ablation").

▪ *Fusion à 248 nm*

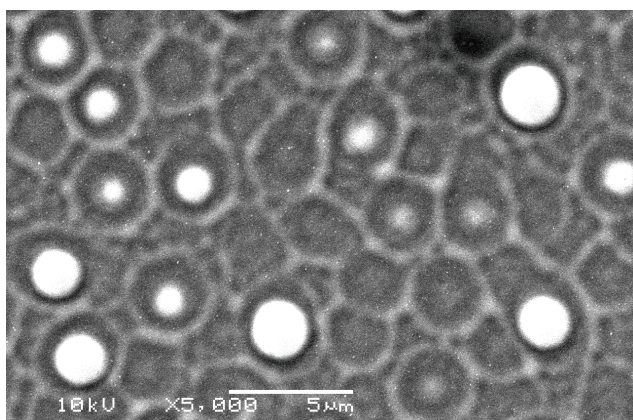
Les premiers signes de fusion à 248 nm apparaissent, après 10 tirs vers  $215 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , sur une partie du spot alors qu'une partie voisine reste au stade de la fissuration (*figure IV-20*). Nous remarquons en outre sur la *photo IV-20a* des zones floues qui correspondent à des parties de la couche dressées au-dessus du substrat et sortant de la profondeur de champ du microscope. Nous estimons qu'un délaminage a précédé et a facilité la fusion notée à cette fluence.

A partir de  $500 \text{ mJ.cm}^{-2}$  environ, au premier tir, le ramollissement de la couche étant (par endroits) plus rapide que son expulsion par le jeu des contraintes, il reste du matériau fondu sur le substrat. Il tend à se rassembler en vaguelettes.

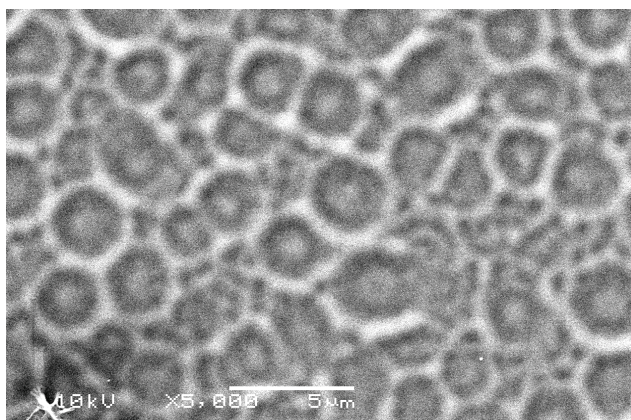
### 3.2.5 Ablation

▪ *Ablation à 308 nm*

Après une centaine de tirs à  $550 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , les billes d'ITO fondu ont complètement disparu (*figure IV-21b*), mais les cuvettes qui subsistent dans le substrat témoignent de leur



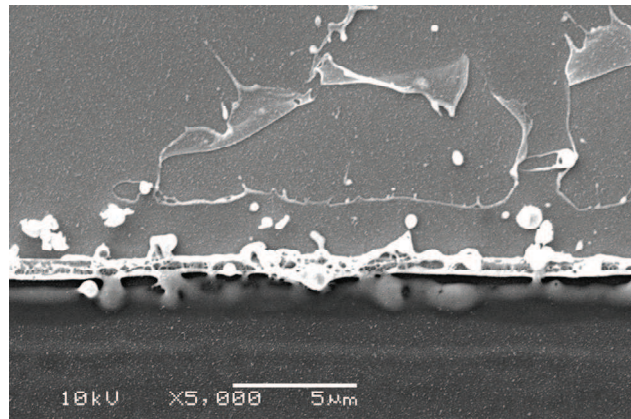
*figure IV-21a : 308 nm,  $550 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , 10 tirs, fusion en billes et début d'ablation*



*figure IV-21b : 308 nm,  $550 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , 100 tirs, ablation des billes d'ITO*

formation par les premiers tirs. L'analyse EDX révèle que des traces d'indium subsistent en surface du verre, conséquence de sa diffusion des billes vers le substrat pendant un temps de séjour relativement long à température élevée (*tableau II-7*).

Il y a donc eu ablation par vaporisation "normale" (§ 2.3.1) de ces billes, tir après tir. Pour les raisons d'accumulation discutées précédemment, la température des billes s'est probablement élevée plus haut que lors d'un tir unique sur



*figure IV-22 : 308 nm,  $3970 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , 3 tirs, expulsion de l'ITO partiellement fondu*

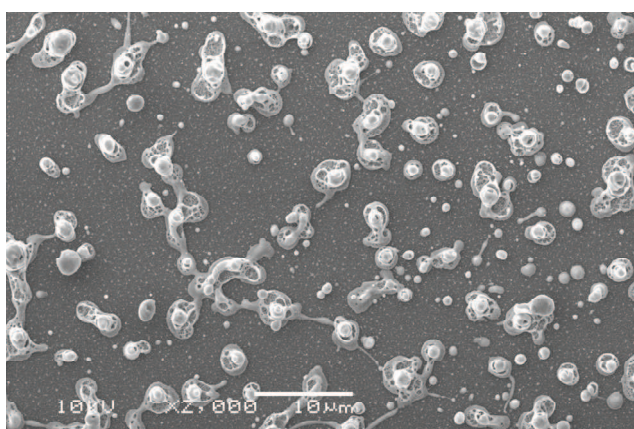


la couche pleine. Cependant, en fin de processus, l'épaisseur d'ITO ayant diminué, le processus cumulatif ne peut plus intervenir. Si le seuil d'ablation n'avait pas été dépassé, nous aurions dû constater la présence de résidus (*figure IV-21*).

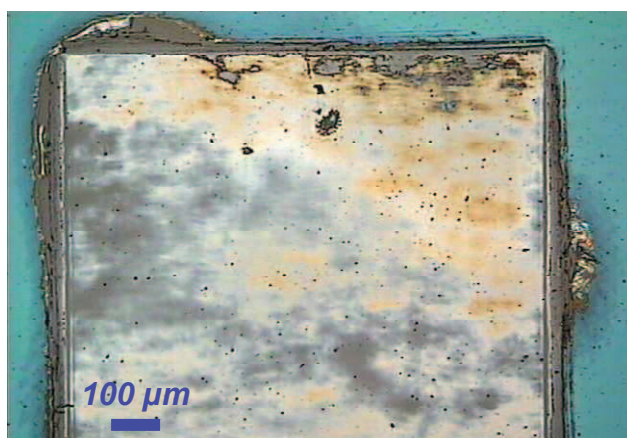
A  $4 \text{ J.cm}^{-2}$  environ, l'ITO, encore partiellement fondu, a été violemment éjecté sur les bords du spot (*figure IV-22*), le substrat décapé ne présente plus de cuvettes. L'aspect du bord suggère une ébullition explosive de la couche (§ 2.3.2 et 2.3.4) et/ou une expulsion du matériau fondu par la pression du panache (§ 2.4).

▪ Ablation à 248 nm

A  $940 \text{ mJ.cm}^{-2}$  et un tir, nous observons toujours un pelliculage sur une grande partie du spot. L'aspect des résidus fondus (sur le reste de la surface) évoque le phénomène d'ébullition explosive (§ 2.3.2, *figure IV-23*).



*figure IV-23* : 248 nm,  $940 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , 1 tir, ébullition explosive



*figure IV-24* : 248 nm,  $4330 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , 1 tir, résidus d'ITO, déformation de l'image

*Nota* : nous verrons, au *chapitre VI*, que la surface de l'ITO peut perdre de l'oxygène sous l'action des UV, dès les très faibles fluences. Ce phénomène pourrait contribuer à la formation et à l'expansion de bulles à forte fluence. Mais nous n'avons pas noté de noircissement des résidus, signe d'une décomposition éventuelle de l'oxyde (car l'indium n'est pas volatil, température d'ébullition :  $2072 \text{ °C}$  [68]).

Paradoxalement, et jusqu'à des fluences très élevées, la quantité d'ITO qui reste sur le substrat après un tir unique semble augmenter avec la fluence. Progressivement, le ramollissement et la fusion de la couche l'emportent sur la délamination. Mais la vitesse d'ablation reste insuffisante pour ôter toute la couche en un seul tir. Il faut atteindre environ 2 à  $4 \text{ J.cm}^{-2}$  pour obtenir l'ablation à peu près totale de la couche d'ITO après 2 ou 3 tirs.

A  $2 \text{ J.cm}^{-2}$ , des gouttelettes fondues sont expulsées jusqu'à 5 à  $8 \text{ μm}$  du bord gravé. L'analyse EDX trouve des traces d'indium dans les zones décapées après un seul tir, ce qui indique un temps de contact non nul entre la couche fondue et le substrat. Ces traces d'indium disparaissent totalement après quelques tirs supplémentaires car le substrat (qui absorbe à 248 nm) est partiellement ablaté à son tour (*tableau II-7*).

Il est nécessaire de monter jusqu'à  $13 \text{ J.cm}^{-2}$  environ pour décaper complètement le substrat au premier tir. Mais dès 3 -  $4 \text{ J.cm}^{-2}$  l'image est grossièrement déformée (*figure*

IV-24). Ce sont les conséquences de l'écrantage et de la réfraction du faisceau par le plasma du panache (§ 2.4).

### **3.3 Récapitulatif**

La littérature décrit l'ablation par laser comme un phénomène complexe. Différents mécanismes élémentaires y contribuent. Ils se déroulent sur des échelles de temps et de profondeur très différentes, et les mécanismes dominants varient suivant le contexte. Au § 2, nous avons présenté, à partir de travaux récents (bien qu'ils portent principalement sur les matériaux massifs), les processus pertinents en ce qui concerne l'interaction d'un faisceau excimère avec un oxyde, et plus particulièrement avec un film mince d'ITO.

A l'échelle d'un tir nanoseconde, le couplage des photons UV et la conversion de leur énergie en chaleur sont quasi-immédiats dans la profondeur d'absorption optique  $z_a$  (qui représente une fraction notable de l'épaisseur de la couche d'ITO). La chaleur diffuse ensuite dans le reste de la couche et dans le substrat en verre. Les températures atteintes résultent d'un équilibre dynamique entre la puissance absorbée et les pertes thermiques.

Lorsque la fluence est suffisante pour approcher la température d'ébullition du matériau, la vaporisation à partir de la surface s'accélère. A des fluences de quelques  $\text{J.cm}^{-2}$ , quand la couche approche la température critique, elle subit une ébullition explosive (ou encore "explosion de phase").

La matière éjectée dans le panache interagit avec le faisceau qui se trouve en grande partie écranté, voire diffusé et défocalisé par réfraction. Le panache est lumineux, il est en expansion supersonique mais il persiste des microsecondes après la fin d'un tir. Il contient des particules et des gouttelettes plus lentes, d'origines diverses. A la pression atmosphérique une grande partie de la matière éjectée retombe sur la couche (au voisinage du spot d'ablation).

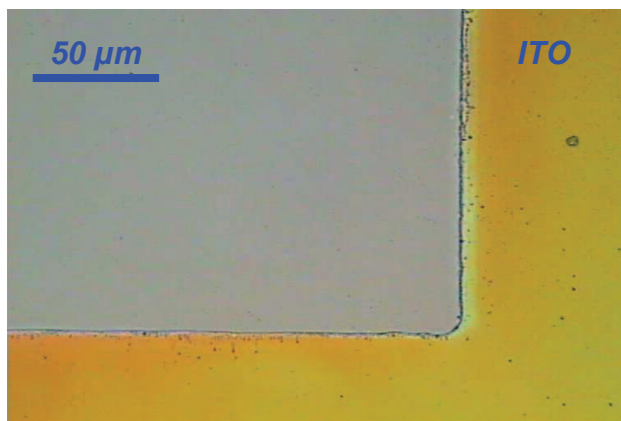
Au § 3, nous avons proposé deux lectures parallèles des résultats expérimentaux obtenus sur nos couches d'ITO, depuis les fluences les plus faibles. Les phénomènes marquants sont le faïençage par fatigue thermique sous l'action de tirs répétés à faible fluence, et l'écaillage puis le rassemblement en billes (à 308 nm), ou la délamination suivie d'un pelliculage (à 248 nm). Ces comportements sont liés à la structure en couche mince du matériau ITO. Ils masquent les seuils de fusion et d'ablation tels qu'ils sont généralement définis pour les matériaux massifs. Toutefois, aux fortes fluences, nous retrouvons les comportements des oxydes massifs, comme le notent [65].

## 4 Gravure laser des couches minces d'ITO

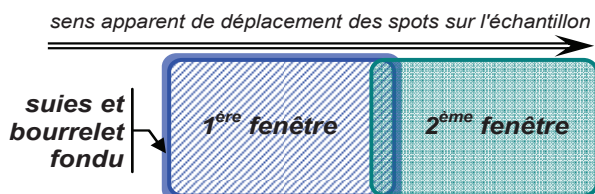
### 4.1 Procédé de réalisation de dispositifs électroniques

#### 4.1.1 Gravure de surfaces étendues

Dans les paragraphes précédents, nous n'avons pas déplacé le spot laser sur la couche. Cette technique statique permet de graver localement la couche d'ITO, en cumulant, si besoin, plusieurs tirs au même endroit (*figure IV-25*). Les formes imprimées peuvent varier en changeant la forme du masque (§ 1.2, *figure IV-5*). Cependant, comme le matériau ITO est utilisé, entre autres, pour ses propriétés de conduction électrique, nous sommes amenés à y réaliser des circuits, en gravant des sillons ou des plages isolantes entre des plages conductrices intactes. A cette fin, des motifs élémentaires rectangulaires sont gravés côte à côte pour paver toutes les zones à ablater (plus vastes que les dimensions accessibles avec une fenêtre unique). Comme les formes gravées ne sont pas des rectangles parfaits (coins arrondis avec un rayon de 5  $\mu\text{m}$ , dimensions fluctuant d'un micron ou deux, *figure IV-25*), il faut nécessairement accepter le chevauchement de deux rectangles voisins (*figure IV-26*), pour régulariser les bords et pour éviter des défauts d'isolement entre conducteurs.



*figure IV-25* : 248 nm, 930  $\text{mJ.cm}^{-2}$ , 3 tirs, détail d'un carré en gravure statique



*figure IV-26* : chevauchement de fenêtres rectangulaires

Les paramètres devront permettre non seulement l'ablation de la couche dans une fenêtre, mais également le décapage des suies, débris et bourrelets fondus laissés sur la couche par la gravure de la fenêtre précédente. Ceci conduit en pratique à prendre une marge sur le nombre de tirs.

Deux options sont ouvertes pour paver la surface à décaper :

- pour un travail précis, nous graverons une première fenêtre de manière statique, en empilant le nombre de tirs nécessaires, puis nous déplacerons l'échantillon et nous graverons la fenêtre suivante (technique *stop and go*).
- le logiciel de commande des déplacements X-Y et des tirs laser permet de programmer le nombre de tirs à déclencher "au vol" pendant un déplacement. Cette option conduit à des empilements schématisés par la *figure IV-27*.

Compte tenu de l'inertie des tables à chaque démarrage, l'option de gravure "dynamique" au vol est beaucoup plus rapide dès que la longueur et/ou la surface à graver deviennent notables. Son principe fait que le nombre de tirs est toujours insuffisant aux

extrémités de la ligne, mais il est souvent possible de placer ces extrémités dans des zones sans importance fonctionnelle, ou bien en dehors de l'échantillon. L'annexe II fournit un exemple de programme rédigé en langage de machine à commandes numériques, et une méthode de calcul des paramètres à programmer.

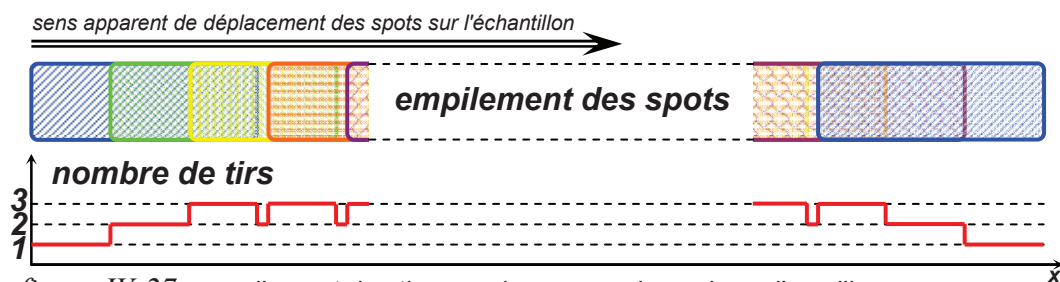


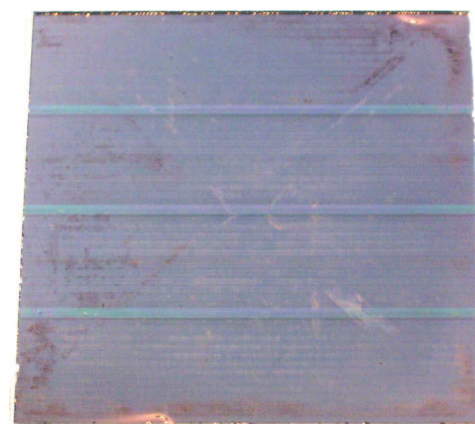
figure IV-27 : empilement des tirs pour la gravure dynamique d'un sillon

#### 4.1.2 Choix de la fluence de travail, exemples de réalisation

##### ▪ A 308 nm

Le substrat en verre est transparent à 308 nm. En principe, un ou plusieurs tirs excédentaires (par suite du chevauchement) sur un point du substrat déjà découpé ne porteront pas à conséquences. Nous avons donc intérêt à choisir une fluence élevée *i*) qui assurera une vitesse d'ablation élevée, *ii*) qui évitera la formation de billes d'ITO et de cuvettes dans le substrat (§ 3.2.5), *iii*) qui facilitera l'élimination du bourrelet fondu de la fenêtre précédente. Par contre, s'il faut augmenter le taux de réduction  $R_d$  pour accéder à cette fluence, la surface couverte à chaque tir se réduira, de sorte que le gain global de vitesse n'est plus évident. A 308 nm, la limite supérieure de fluence réalisable avec notre installation est de l'ordre de 7 à 8 J.cm<sup>-2</sup>. Mais le substrat en verre ne supportera pas une fluence aussi élevée (bien qu'il soit transparent, des éclats seront arrachés, figure IV-31, annexe V). Nous avons choisi de travailler à  $F = 3 \text{ J.cm}^{-2}$ .

La figure IV-28 présente un jeu de trois lignes microruban réalisées pour caractériser les pertes du matériau ITO en hyperfréquences [56,69]. Un plan de masse en cuivre (avec une couche d'accrochage en titane) a été déposé au dos du substrat en verre après gravure des lignes. Il est visible par transparence.



SGM / IUT — 1 cm  
figure IV-28 : lignes microruban 0,69 mm, ITO sur verre, 308 nm, 3 J.cm<sup>-2</sup>

Signalons que O.A. Ghandour *et al.* [70] ont gravé une couche d'ITO d'épaisseur 100-150 nm déposée sur un substrat flexible en PET (avec une couche tampon de SiO<sub>2</sub>), à la fluence  $F = 350 \text{ mJ.cm}^{-2}$  (10 tirs). Ils décrivent un mécanisme de délamination / éjection / fusion, analogue à celui que nous avons observé à 248 nm (mais que nous n'avons pas décelé à 308 nm). Sur les bords de leurs sillons gravés, la couche d'ITO est relevée sur une hauteur de 1 à 1,5 μm, ce qui nécessite un nettoyage final à la neige carbonique [71].



▪ A 248 nm

Le phénomène de délamination / fragmentation peut également être utilisé à 248 nm, aux alentours de  $F = 300 \text{ mJ.cm}^{-2}$ . Cette fluence présente le double intérêt de ne pas laisser de bourrelet fondu en surépaisseur sur les bords, et de ne pratiquement pas attaquer la surface du substrat en verre.

Mais les bords gravés de cette manière sont légèrement déchiquetés, et des débris sont générés en grande quantité. La fourchette de fluence où un décapage quasi-total se produit est relativement étroite, entre la fluence où les fragments restent en place, et celle où un début de fusion provoque un décapage incomplet (§ 3.2.3). D'autre part l'amplitude des contraintes en cisaillement à l'interface 2 dépend probablement de la géométrie du spot, et le processus est bloqué si l'épaisseur d'ITO est trop importante [55]. Enfin, la reproductibilité de ce processus suppose une bonne reproductibilité de l'adhérence de la couche. Toutes ces réserves rendent, à notre avis, le choix d'une gravure à  $300 \text{ mJ.cm}^{-2}$  peu attractif.

Aux fortes fluences, nous avons observé l'image déformée par le panache dès  $F = 3 \text{ J.cm}^{-2}$ . Il se produit probablement encore une légère déformation aux fluences un peu plus faibles. C'est pourquoi, une fluence de travail d'environ  $1 \text{ J.cm}^{-2}$  nous semble le meilleur compromis. Comme nous l'avons vu (§ 3.2.5), au premier tir une partie de la couche sera décapée par délamination, puis le processus plus classique "d'ébullition explosive" assurera une gravure régulière des résidus en quelques tirs.

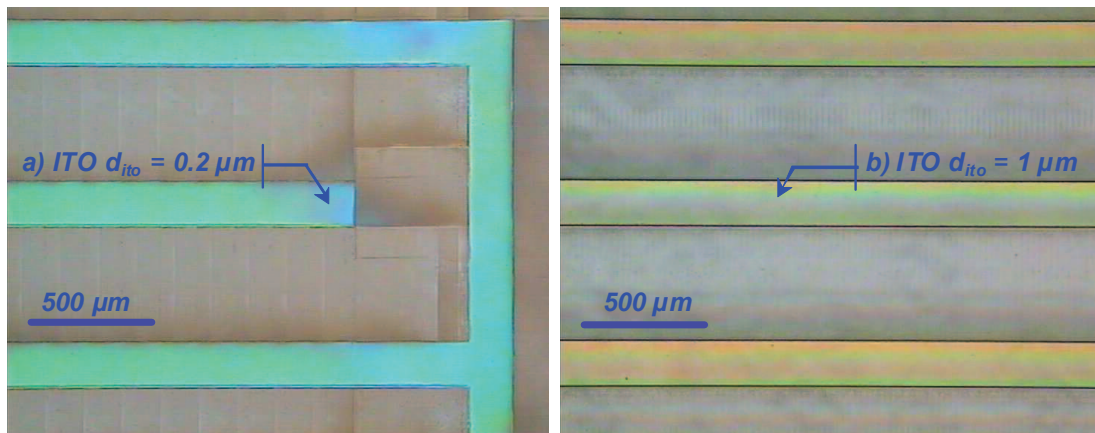


figure IV-29 : électrodes interdigitées ; 248 nm,  $1 \text{ J.cm}^{-2}$ , mode dynamique ;  
a)  $d_{ito} = 0,2 \mu m$ , 6 tirs, (tirs supplémentaires en extrémité); b)  $d_{ito} = 1 \mu m$ , 30 tirs

Ces conditions ont été utilisées, entre autres, pour graver des échantillons de couches d'ITO destinés aux caractérisations électriques (Van der Pauw et effet Hall, § II.1.3, figure III-10a). Avec la même technique, nous avons pu graver jusqu'à  $1 \mu m$  d'épaisseur d'ITO, dans le cadre d'une étude de capteurs de gaz (figure IV-29) [69,72].

Pour comparaison, J.G. Lunney *et al.* [73] ont gravé des conducteurs en ITO de  $50 \mu m$  de large à la fluence  $F = 1,5 \text{ J.cm}^{-2}$ ; ils ont mesuré une vitesse d'ablation d'environ  $30 \text{ nm}$  par tir.

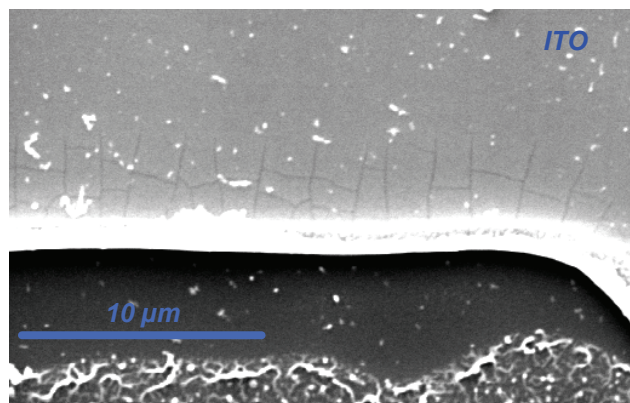
#### 4.1.3 Résolution et qualité des bords gravés

La résolution de notre procédé de gravure est principalement limitée par la qualité de l'image A'B' projetée sur l'échantillon (figure IV-5). Avec les optiques dont nous disposons, des franges de diffraction se forment sur les bords de l'image, avec un pas de l'ordre d'une dizaine de microns, et des écarts d'intensité lumineuse de plus de 20 %. L'annexe IV est

consacrée à leur étude. En gravant un vernis cellulosique par la méthode dynamique, avec le même équipement (*annexe V*, [74]), nous avons obtenu 9 à 10  $\mu\text{m}$  comme largeur minimum d'un sillon, soit environ la largeur d'une frange.

Au demeurant, la dimension critique d'une géométrie est souvent une largeur de conducteur, au même titre que celle de l'isolant. Après étalonnage, il serait théoriquement possible de rapprocher les bords gravés de deux sillons pour ne laisser qu'une très faible largeur d'ITO. La limitation dans ce cas provient de la rectitude des bords, et de la largeur de la "zone affectée thermiquement" par les tirs laser.

Du fait de la diffusion latérale de la chaleur dans la couche et dans le substrat, pendant et après l'impulsion laser, les bords du spot sont exposés à chaque tir à un gradient de température décroissant vers l'extérieur (*annexe III*). Il s'ensuit d'abord la fusion d'une partie de l'ITO, qui se rassemble en bourrelet sous l'action de la tension superficielle. Sa largeur est de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{m}$  (*figure IV-30*), son épaisseur de l'ordre de 100 à 300 nm (l'épaisseur du bourrelet semble plus faible à forte fluence, sans doute en raison d'une ablation plus rapide du matériau ; il ne peut plus participer à la conduction thermique latérale, *figure IV-31*).



*figure IV-30 : bourrelet fondu et microfissures en rives du spot, 248 nm, 941 mJ/cm<sup>2</sup>, 1 tir*

En s'éloignant un peu plus du centre ablaté, le MEB révèle l'existence d'une zone faïencée d'environ 3  $\mu\text{m}$  de large (*figure IV-30*), dont les microfissures sont identiques à celles obtenues par irradiation totale à faible fluence (§ 3.2.2). L'ensemble de la "zone affectée thermiquement" (bourrelet + faïencage) s'étend donc sur une largeur d'environ 5  $\mu\text{m}$ . La largeur minimum d'une ligne conductrice en ITO sera de nouveau de l'ordre d'une dizaine de microns.

D'un point de vue fonctionnel, dès que le conducteur ITO est large de quelques dizaines de microns, les microfissures qui apparaissent sur le pourtour des lignes ne posent pas de problèmes sérieux :

- du point de vue mécanique, elles sont stabilisées par le bourrelet fondu qui se construit en rives,
- du point de vue optique, leur impact sur la transparence de la couche est négligeable,
- en courant continu, leur résistance est shuntée par le bourrelet. Néanmoins, sur des conducteurs de 50  $\mu\text{m}$  gravés dans une couche d'ITO commercial J.G. Lunney *et al.* ont vu la résistance par carré  $R_s$  de l'ITO passer de 16 à 30  $\Omega/\square$  [73].
- en courant alternatif, outre l'effet de shunt ci-dessus, la capacité de ces fissures est très élevée, de sorte que l'impédance qui leur est associée devient négligeable dès que la fréquence augmente.

Récemment l'existence du bourrelet d'ITO fondu a été mise en cause dans le fonctionnement de structures OLED. La surépaisseur d'une fraction de  $\mu\text{m}$  que constitue un bourrelet fondu par gravure laser (*figure IV-31*) a été rendue responsable de courants de fuite accrus, d'une luminance plus faible, et d'une durée de vie plus courte, comparativement avec un procédé de gravure chimique de l'ITO [75].



A notre avis, les dégradations constatées dans l'article en référence sont une variante d'une difficulté connue à obtenir un bon isolement en recouvrant une marche conductrice par un isolant (quelque soit la technique de dépôt de ce dernier). Les défauts proviennent à la fois de l'épaisseur affaiblie de l'isolant au passage de la marche et de la concentration de champ électrique au nez de la marche par effet de pointe. La gravure chimique de l'ITO polycristallin fournit un bord de qualité médiocre, mais grossièrement en biseau, et la résistance par carré augmente progressivement vers le bord (cf. figure IV-34b). Elle atténue donc le problème. Un bord de gravure en marche parfaitement rectangulaire, sans bourrelet, serait encore plus pénalisant selon nous.

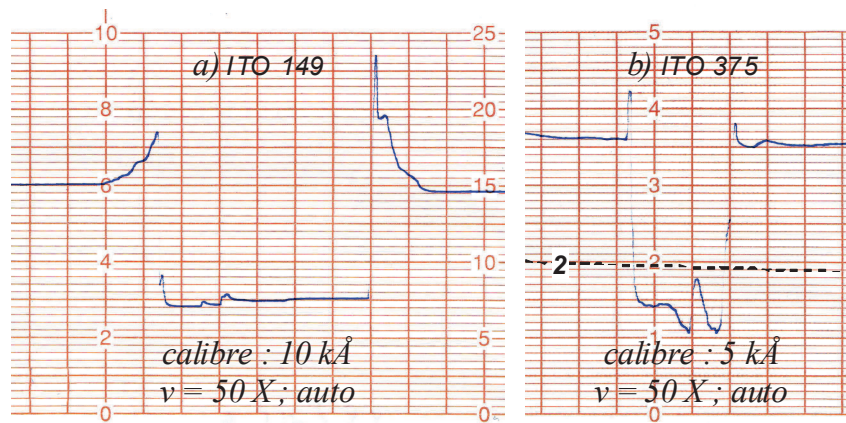


figure IV-31 : profils des sillons en gravure laser dynamique, et surépaisseurs des bourrelets fondus. ,  $\lambda = 308 \text{ nm}$ ,

a)  $F = 1,15 \text{ J.cm}^{-2}$ ; b)  $F = 6,7 \text{ J.cm}^{-2}$ , interface 2 : limite ITO / verre

*Nota 1* : la résolution discutée ci-dessus dans le cadre de la gravure de circuits conducteurs ne représente pas la limite ultime de la gravure d'une couche mince d'ITO par laser à excimère. Par exemple, S. Pissadakis *et al.* ont pu inscrire des réseaux submicroniques dans une couche d'oxyde d'indium, par une technique interférométrique à 248 nm [67].

*Nota 2* : dans le but de réduire la zone affectée thermiquement grâce à la réduction de la distance de diffusion thermique  $x_d$  (cf. annexe III), R. Tanaka *et al.* ont utilisé un laser femtoseconde ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ,  $t_p = 30 \text{ fs}$ ) pour graver 330 nm d'ITO, comparativement à une gravure excimère nanoseconde [76]. Les quantités de matériau fondu, de microfissures, et de débris ont été effectivement réduites, mais pas totalement supprimées.

#### 4.1.4 Gestion des suies et débris d'ablation

Comme nous l'avons indiqué (§ 2.4), le panache d'ablation véhicule des particules et des débris de toutes tailles (pellicules, billes fondues) qui se redéposent en partie sur la surface voisine. Suivant les paramètres fixés pour l'ablation, la quantité de matière et la

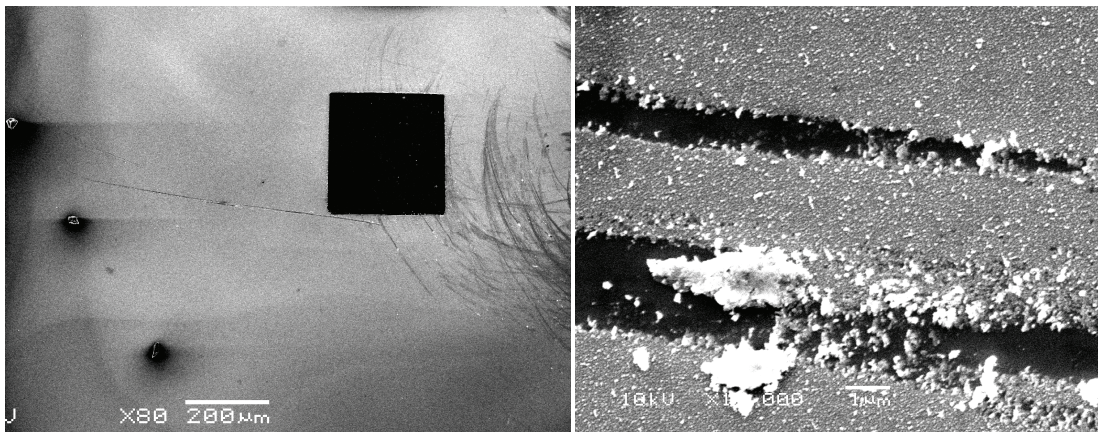


figure IV-32 : redépôt de suies d'ITO et résultat d'un léger grattage ; paramètres d'ablation dans le carré :  $\lambda = 308 \text{ nm}$ , 3 tirs,  $4 \text{ J.cm}^{-2}$

distance concernées par ce redépôt peuvent varier considérablement (*figure IV-14b*). Les particules les plus fines, analogues à des suies, se redéposent par rétrodiffusion au contact des molécules d'air.

La *figure IV-32* montre des suies générées par l'ablation d'un film d'ITO à 308 nm et à forte fluence. Ce redépôt n'est ni très solide ni très adhérent, cependant une action mécanique (frottement, ultrasons) est nécessaire pour l'éliminer en nettoyage final. L'ablation à 248 nm, aux alentours de  $1 \text{ J.cm}^{-2}$  est plus "propre" (*figure IV-30*), sans toutefois régler totalement le problème.

Les suies et débris causent un souci récurrent dans les gravures par laser, que même l'utilisation des nouveaux lasers femtosecondes n'a pas résolu [76]. Nous allons évoquer brièvement ci-après quelques pistes techniques.

La méthode la plus simple pour tenter d'éviter ou de limiter les redépôts consiste à souffler un gaz (neutre de préférence) sur le spot et/ou à aspirer le panache à l'aide d'une buse [77]. Malheureusement ces techniques se sont révélées peu efficaces avec notre installation. En outre, si l'on cherche à augmenter la vitesse du gaz, les turbulences créées défocalisent et perturbent l'image aérienne A'B'.

Concernant l'émission de particules plus massives ou de gouttelettes de matériau fondu, un agencement du poste permettant d'orienter le substrat vers le bas fournirait une solution, malgré quelques difficultés pratiques à résoudre (dont une protection nécessaire de la lentille de projection).

Alternativement, il serait envisageable de choisir (malgré son prix) un substrat transparent de qualité "laser" et de tirer au travers pour ablater la couche positionnée sur la face inférieure. Malheureusement, il existe un risque de casser le substrat, comme nous l'avons constaté avec une couche métallique déposée sur un substrat en silice épaisse. Dans cette configuration, le point le plus chaud se trouve à l'interface avec la couche, ce qui revient à mettre en œuvre une technique bien connue de clivage des pièces de verrerie.

En partant de l'idée simple que les espèces arrachées à une cible d'ITO voyagent librement en dépôt par PLD, nous avons réalisé des expériences de gravure laser sous pression réduite. Avec le montage illustré par la *figure IV-33*, la dépression modeste fournie par une pompe à membrane a suffi à diminuer notablement la zone polluée par les suies.

Dans le même ordre d'idée, au cours d'expériences de gravure d'ITO avec la quatrième harmonique d'un laser Nd:YLF, R. Tanaka *et al.* ont montré que quantité de débris était réduite sous atmosphère d'hélium [78], la faible masse des atomes d'hélium diminuant la rétrodiffusion.

Enfin, en ajoutant une arrivée de gaz à l'enceinte ébauchée dans la *figure IV-33*, il serait possible de créer une atmosphère réactive pendant les tirs laser. Il est connu par exemple, que l'ITO peut être éliminé par gravure ionique réactive (RIE) dans une atmosphère



*figure IV-33 : montage de gravure en dépression*



de méthane et d'hydrogène [79,80]. Dans le plasma du panache laser, un composé volatil tel que  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  (pression de vapeur : 2 Torr à 300 K [81]) est susceptible de se former à la place des suies, et d'être évacué par pompage.

Malheureusement, dans ce type d'installation sous vide, les dimensions des substrats sont limitées par les dimensions de l'enceinte.

La condensation d'un film d'eau sur la surface de l'ITO sous l'impact laser peut constituer une protection temporaire contre les redépôts [82]. Toutefois, le processus de gravure change de nature. C'est la cavitation du liquide induite par le tir laser qui détruit la couche d'ITO. Le bourrelet fondu n'existe plus, mais la dimension moyenne des bulles, de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$ , conduit à une résolution médiocre.

## **4.2 Avantages et inconvénients comparés de la gravure de l'ITO par laser à excimères**

### **4.2.1 Comparaison avec la photolithographie**

De même que la gravure par laser à excimères d'une couche continue d'ITO, la photolithographie est un procédé soustractif. Les deux utilisent des UV de longueurs d'ondes proches. Logiquement, la résolution intrinsèque est de même ordre. Cependant, l'ablation de l'ITO par laser est de nature thermique, alors que la photolithographie se termine par une étape de gravure chimique. Les procédés de gravure "sèche" (plasma, gravure ionique) ont la capacité de retenir une haute résolution, mais ils ne semblent pas très employés sur l'ITO, pour des raisons d'encombrement et de productivité.

Couramment, la gravure chimique se fait par immersion dans une solution acide. Parmi les nombreuses "recettes" proposées dans la littérature [83], nous avons sélectionné (pour les gravures de marche des mesures d'épaisseur) une solution de gravure composée de HCl 2M et de  $\text{FeCl}_3$  0,11 M, à 50 °C. L'indium (et l'étain) étant déjà à leur degré d'oxydation maximum dans l'ITO, la présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  (oxydant) dans la solution n'est pas nécessaire. Cependant, il a été montré que les ions ferriques jouent un rôle de catalyseur [84].

Au demeurant, quelle que soit la solution de gravure choisie, nous avons pu constater un écart très important (jusqu'à deux ordres de grandeur [85]) entre la vitesse de gravure des cristallites d'ITO (lente), et celle du matériau amorphe ou des joints de grains (rapide) [86].

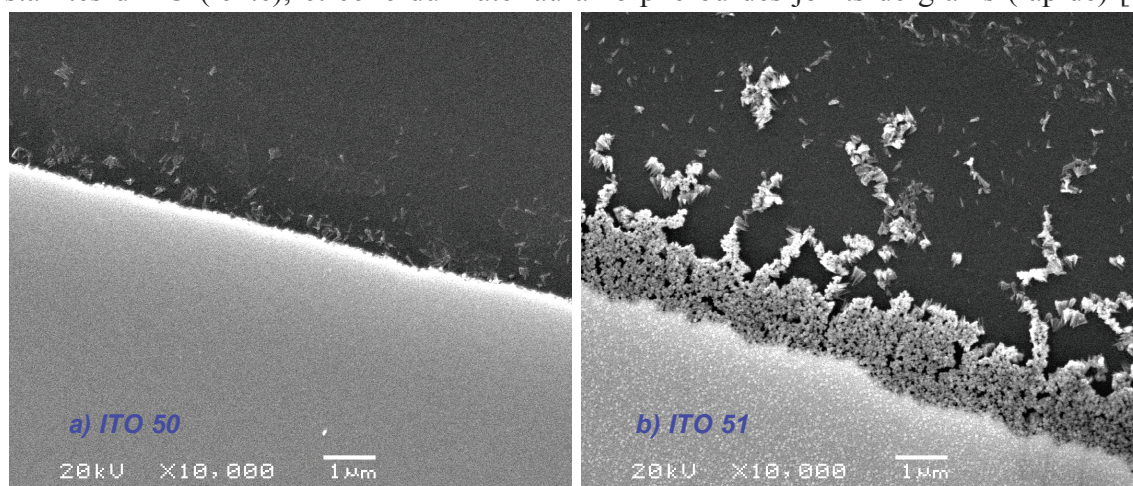
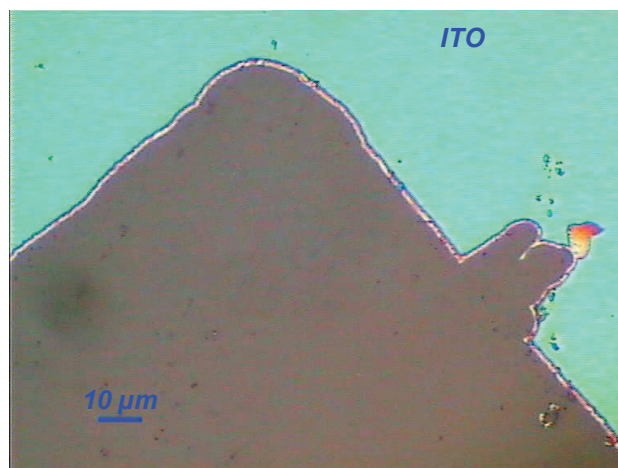


figure IV-34 : gravures chimiques, différences suivant le degré de cristallisation de l'ITO :  
a) ITO 50, déposée à 39 W,  $d_{\text{ito}} = 210 \text{ nm}$  ; b) ITO 51, déposée à 56 W,  $d_{\text{ito}} = 360 \text{ nm}$

Quand nos couches (toujours déposées à température ambiante) sont partiellement cristallisées, il s'ensuit un affouillement important sous la réserve de gravure, un déchaussement des grains, et des résidus dans les zones gravées. Toute prolongation de la gravure pour tenter d'éliminer les résidus polycristallins conduit à une sur-gravure importante de la phase amorphe. La *figure IV-34* montre le comportement *a)* d'une couche proche de l'optimum amorphe, et *b)* d'une couche également déposée à température ambiante, mais dans des conditions moins douces [56]. A contrario, nous n'avons noté aucune sensibilité de la gravure par laser excimère à la microstructure de l'ITO.

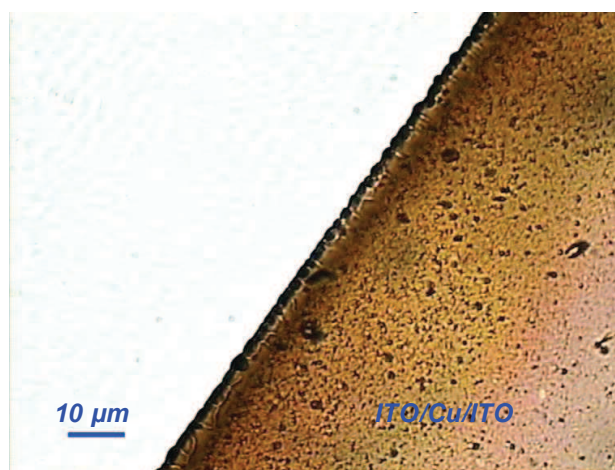
La photogravure par voie humide de l'ITO souffre également de problèmes chroniques de qualité (*figure IV-35*), dus souvent à la difficulté de faire bien adhérer les résines photosensibles sur les oxydes. Ces problèmes sont particulièrement pénalisants dans la fabrication d'écrans de grandes dimensions (rendements industriels actuellement limités à  $\approx 90\%$  sur des panneaux de 107 cm) [87,88]. Un remède classique est un étuvage sévère (à plus de  $150^\circ\text{C}$ ) pour dessécher la surface avant l'enduction. Mais une telle température est suffisante pour déclencher la cristallisation de nos couches d'ITO par recuit (cf. *chapitre V*).



*figure IV-35 : défauts du type "mouse bites" en gravure chimique de l'ITO*

La gravure par laser présente encore d'autres avantages par rapport à une gravure chimique, tels que l'absence de masque, le nombre réduit d'étapes de procédé, et l'absence de rejets de déchets chimiques.

Nous souhaitons souligner un dernier bénéfice technologique : pour renforcer la conductivité des couches d'ITO, il a été proposé de réaliser des sandwichs ITO/métal/ITO, où l'épaisseur du métal (13 nm) est calculée pour laisser passer environ 60 % de la lumière [89]. La *figure IV-36* présente un résultat de gravure laser en mode dynamique d'une tricouche ITO/Cu/ITO, en une seule opération. La gravure chimique d'une telle structure est délicate à cause de la couche métallique intermédiaire.



*figure IV-36 : tricouche ICI 419, gravure en mode dynamique, 248 nm,  $1\text{ J.cm}^{-2}$ , sous dépression. Eclairage par transparence*

En résumé, la gravure de l'ITO par laser à excimères a ses propres inconvénients (zone affectée thermiquement, suies et débris, manque de sélectivité sur certains matériaux), et elle ne peut pas prétendre à une meilleure résolution que la photolithographie. Mais dans la plupart des applications, une résolution moyenne (autour de  $10\text{ }\mu\text{m}$ ) est suffisante. La gravure laser permet alors de contourner les problèmes inhérents à la gravure chimique, notamment sur les couches d'ITO déposées à température ambiante.

#### 4.2.2 Perspectives industrielles

Typiquement, les lasers à excimères ne dépassent pas une cadence de tir de 200 à 300 Hz. Ce taux de répétition limite leur productivité quand il s'agit de traiter des écrans de grande taille. Les lasers solides de la famille YAG (*yttrium aluminium garnet*) supportent des cadences plus de 10 fois supérieures [75,90], mais ils tirent dans l'infrarouge. Grâce à des cristaux non linéaires et à des dispositifs optiques de traitement de faisceau, les constructeurs de lasers solides parviennent à recréer l'équivalent d'un faisceau de laser à excimère, tout en conservant les cadences de tir élevées.

Depuis quelques années, l'utilisation du laser pour graver l'ITO (commercial) des écrans *TFT-LCD*, plasma (*PDP*) ou *OLED*, a fait l'objet de campagnes de promotion de la part des constructeurs d'équipements (ex. : Tamarack Scientific Co [70], Excitech [77], Powerlase Ltd [87]). Ils mettent en avant la réduction du nombre d'étapes de procédé, la réduction drastique de la quantité de consommables (masques, produits chimiques), et la fiabilité des équipements.

Notons que la gravure par laser reste un procédé séquentiel : le temps machine est proportionnel à la longueur de trait inscrite. Le caractère collectif de la photolithographie sur silicium (qui a permis le prodigieux abaissement des coûts de la technologie silicium par densification et augmentation du diamètre des tranches) a ancré l'idée que les technologies séquentielles, telles que la gravure laser, étaient fatalement coûteuses. Mais les dimensions des grands écrans rendent irréalistes des schémas de gravure collective. Actuellement, un poste laser peut graver 80 écrans plasma de 107 cm à l'heure [77]. Ces cadences permettraient des économies de l'ordre 25 \$ par poste de télévision à écran plasma, par rapport à la photolithographie [87].

Le curseur du compromis technico-économique semble donc se déplacer en faveur de la gravure par laser. Récemment, un constructeur a revendiqué d'avoir installé des machines laser traitant 60% du marché mondial des écrans plasma [88].

A une échelle plus modeste, l'absence de masque permet des modifications très rapides et très faciles de l'implantation d'un circuit. La gravure par laser est donc un procédé bien adapté à la réalisation de prototypes ou de petites séries.



## **Bibliographie du chapitre IV**

- 
- <sup>1</sup> Coherent France, Domaine Technologique de Saclay, 4, rue René Razel - Bâtiment Azur, F-91892 Orsay Cedex, <http://www.coherent.fr>.
- <sup>2</sup> Ch. Labaune, *Traitement des matériaux par laser, propriétés générales du rayonnement laser et physique du fonctionnement des sources*, support de cours polycopié, collège de Polytechnique, Palaiseau, 26/01/1995.
- <sup>3</sup> A. Einstein, *On the quantum theory of radiation*, Phys. Zs., **18**, 121, (1917), pp. 63-67.
- <sup>4</sup> B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, *Physique statistique*, Hermann, Paris, (1997), ch. 5.
- <sup>5</sup> A. Masters and T. Geuking, *Beam-shaping optics expand excimer-laser applications*, Laser Focus World, **41**, 6, (2005), pp. 99-103.
- <sup>6</sup> P. Parvin, B. Jaleh, H.R. Zangeneh, Z. Zamanipour and Gh.R. Davoud-Abadi, *Excimer laser beam profile recording based on electrochemical etched polycarbonate*, Radiation measurements, **43**, (2008), pp. S617-S622.
- <sup>7</sup> Lambda Physic, *User manual*, LPX 100i / 200i series, (mai 1998).
- <sup>8</sup> Optec s.a., ZAE Le Crachet, Avenue des Nouvelles Technologies, 53, B-7080 Frameries, Belgium, <http://www.optec.be>.
- <sup>9</sup> G. Petite, *Mécanismes fondamentaux de l'ablation laser femtoseconde en "flux intermédiaire"*, actes de l'école thématique, Porquerolles, sept. 2004, Lasers et technologies femtosecondes, (2005), p. 319, préprint sur arxiv.org : <http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0502/0502132.pdf>.
- <sup>10</sup> J. C.C. Fan and J. B. Goodenough, *X-ray photoemission studies of Sn-doped indium oxide films*, J. Appl. Phys., **48**, 8, (1977), pp. 3524-3530.
- <sup>11</sup> J. Calderer, J.C. Manificier, L. Szepessy, J.M. Darolles, et M. Perotin, *Caractérisation des cellules solaires silicium (n)-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dopé Sn) préparées par une méthode de vaporisation*, Revue de physique appliquée, **14**, (1979), pp. 485-490.
- <sup>12</sup> C. Momma, S. Nolte, B.N. Chichkov, F.V. Alvensleben and A. Tünnermann, *Precise laser ablation with ultrashort pulses*, Applied surface science, **109-110**, (1997), pp. 15-19.
- <sup>13</sup> E.G. Gamaly, A.V. Rode, V.T. Tikhonchuk and B. Luther-Davies, *Electrostatic mechanism of ablation by femtosecond lasers*, Applied Surface Science, **197-198**, (2002), pp. 699-704.
- <sup>14</sup> G. Petite, Ph. Daguzan, S. Guizard et Ph. Martin, *Processus fondamentaux d'absorption et de relaxation de l'énergie dans les interactions laser-surface*, Annales de Physique, **22**, 1-2, (1997), pp. C1-81-88.
- <sup>15</sup> H. Baldis, *Traitement des matériaux par laser, Technologies laser et mise en œuvre*, support de cours polycopié, collège de Polytechnique, Palaiseau, 26/01/1995.
- <sup>16</sup> Ch. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris, 7<sup>ème</sup> éd., (1998), ch. 10.
- <sup>17</sup> D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten and J. Bialkowski, *Laser-solid interaction in the femtosecond regime*, Applied Surface Science, **109-110**, (1997), pp. 1-10.
- <sup>18</sup> F.P. Incropera and D.P. DeWitt, *Introduction to heat transfer*, John Wiley & sons New York, 3<sup>rd</sup> ed., (1996), ch.2.
- <sup>19</sup> R. Benzerger, *Optimisation de la croissance de couches minces de composés par ablation laser*, Thèse de l'Université d'Orléans, (2005).
- <sup>20</sup> D. Perez, L.J. Lewis, P. Lorazo and M. Meunier, *Ablation of molecular solids under nanosecond laser pulses: the role of inertial confinement*, Applied Physics Letter, **89**, 14, (2006), 141907, 3 p.
- <sup>21</sup> S. Georgiou and A. Koubenakis, *Laser-induced ejection from model molecular solids and liquids: mechanisms, implications, and applications*, Chem. Rev., **103**, 2, (2003), pp. 349-393.
- <sup>22</sup> W. Marine, N.M. Bulgakova, L. Patrone and I. Ozerov, *Electronic mechanism of ion expulsion under UV nanosecond laser excitation of silicon: experiment and modelling*, Appl. Phys. A, **79**, 4-6, (2004), pp. 771-774.
- <sup>23</sup> L. V. Zhigilei, E. Leveugle, B.J. Garrison, Y. G. Yingling and M. I. Zeifman, *Computer simulations of laser ablation of molecular substrates*, Chem. Rev., **103**, 2, (2003), pp. 321-347.
- <sup>24</sup> H.H.G. Jellinek and R. Srinivasan, *Theory of etching of polymers by far-ultraviolet, high-intensity pulsed laser and long term irradiation*, J. Phys. Chem., **88**, 14, (1984), pp. 3048-3051.
- <sup>25</sup> R. Srinivasan and B. Braden, *Ultraviolet laser ablation of organic polymers*, Chem. Rev., **89**, 6, (1989), pp. 1303-1316.
- <sup>26</sup> Th. Lippert and J.Th. Dickinson, *Chemical and spectroscopic aspects of polymer ablation: special features and novel directions*, Chem. Rev., **103**, 2, (2003), pp. 453-485.



- <sup>27</sup> E. Sancaktar and H. Lu, *The effects of excimer laser irradiation at 248 nm on the surface mass loss and thermal properties of PS, ABS, PA6, and PC polymers*, Journal of Applied Polymer Science, **99**, (2006), pp. 1024-1037.
- <sup>28</sup> A. Miotello and R. Kelly, *Laser-induced phase explosion: new physical problem when a condensed phase approaches the thermal thermodynamic critical temperature*, Appl. Phys. A, **69**, suppl. 1, (1999), pp. S67-S73.
- <sup>29</sup> E.P. Favvas and A.Ch. Mitropoulos, *What is spinodal decomposition ?* Journal of Engineering Science and Technology Review, **1** (2008), pp. 25-27.
- <sup>30</sup> L.J. Lewis and D. Perez, *Laser ablation with short and ultrashort laser pulse: basic mechanism from molecular-dynamics simulations*, Applied Surface Science, **255**, 10, (2009), pp. 5101-5106.
- <sup>31</sup> E. Leveugle, D.S. Ivanov and L.V. Zhigilei, *Photomechanical spallation of molecular and metal targets: molecular dynamics study*, Appl. Phys. A, **79**, 7, (2004), pp. 1643-1655.
- <sup>32</sup> A.G. Youstsos, M. Kiriakopoulos and Th. Timke, *Experimental and theoretical / numerical investigations of thin films bonding strength*, Theoretical and Applied Fracture Mechanics, **31**, (1999), pp. 47-59.
- <sup>33</sup> R. Ikeda, H. Cho, A. Sawabe and M. Takemoto, *Laser spallation method to measure strength against I-mode decohesion of CVD diamond films*, Diamond and related materials, **14**, (2005), pp. 631-636.
- <sup>34</sup> M. Boustie, E. Auroux, J.P. Romain and M. Jeandin, *Effects of inside spallation of a coating on the debonding of its interface with a substrate subjected to a laser shock*, J. Phys.: Condens. Matter., **14**, (2002), pp. 10839-10842.
- <sup>35</sup> D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 82<sup>nd</sup> ed., (2001-2002), CRC Press, Boca Raton, FL 33431, ch. 14.
- <sup>36</sup> N.M. Bulgarova, R. Stoian, A. Rosenfeld, I.V. Hertel, W. Marine and E.E.B. Campel, *A general continuum approach to describe fast electronic transport in pulsed laser irradiated materials: the problem of Coulomb explosion*, Appl. Phys. A, **81**, 2, (2005), pp. 345-356.
- <sup>37</sup> D. Perez and L.J. Lewis, *Molecular-dynamics study of solids under femtosecond laser pulses*, Physical Review B, **67**, 18, (2003), 184102, 15 p.
- <sup>38</sup> D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 82<sup>nd</sup> ed., (2001-2002), CRC Press, Boca Raton, FL 33431, ch. 12.
- <sup>39</sup> H. Park and J.M. Zuo, *Direct measurement of transient electric fields induced by ultrafast pulsed laser irradiation of silicon*, Appl. Phys. Lett., **94**, 25, (2009), 251103, 3 p.
- <sup>40</sup> W. Marine, N.M. Bulgakova, L. Patrone and I. Ozerov, *Insight into electronic mechanisms of nanosecond-laser ablation of silicon*, J. Appl. Phys., **103**, 9, (2008), 094902, 11 p. et Erratum, J. Appl. Phys., **104**, 7, (2008), 079901.
- <sup>41</sup> T.E. Itina et J. Hermann, *Etudes expérimentales et théoriques des plasmas produits par ablation laser*, Journées LIBS, Saclay, (juin 2006).
- <sup>42</sup> A. Carillon, P. Jaeglé and P. Dhez, *Etude d'un plasma par absorption dans l'ultraviolet extrême*, Journal de Physique, **32**, 10, (1971), pp. C4-48-C4-52.
- <sup>43</sup> X. Mao and R.E. Russo, *Observation of plasma shielding by measuring transmitted and reflected laser pulse temporal profile*, Appl. Phys. A, **64**, 1, (1997), pp. 1-6.
- <sup>44</sup> A. Lenk, B. Schultrich, T. Witke and H.-J. Weiss, *Energy and particle flux in PLD processes*, Applied Surface Science, **109-110**, (1997), pp. 419-423.
- <sup>45</sup> A. Bogaerts, Z. Chen, R. Gijbels and A. Vertes, *Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling ?* Spectrochimica Acta B, **58**, (2003), pp. 1867-1893.
- <sup>46</sup> B. Burghardt, S. Scheede, R. Senczuk and H.-J. Kahlert, *Ablation plume effects on high precision excimer laser-based micromachining*, Appl. Phys. A, **69**, suppl. 1, (1999), pp. S137-S140.
- <sup>47</sup> K.R. Chen, J.N. Leboeuf, R.F. Wood, D.B. Geohegan, J.M. Donato, C.L. Liu and A.A. Puretzky, *Laser-solid interaction and dynamics of laser-ablated materials*, Applied Surface Science, **96-98**, (1996), pp. 45-49.
- <sup>48</sup> T.E. Itina, J. Hermann, Ph. Delaporte and M. Sentis, *Laser-generated plasma plume expansion: combined continuous-microscopic modelling*, Phys. Rev. E, **66**, (2002), 066406, 12 p.
- <sup>49</sup> M. Capitelli, A. Casavola, G. Colonna and A. De Giacomo, *Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects*, Spectrochimica Acta B, **59** (2004), pp.271-289.
- <sup>50</sup> M. Guilloux-Viry, *Croissance épitaxiale et caractérisations de films minces supraconducteurs à haute température critique déposés in-situ par pulvérisation cathodique ou ablation laser*, Thèse de l'Université de Rennes I (1991).
- <sup>51</sup> X. Castel, *Croissance épitaxiale et caractérisations de films minces supraconducteurs de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: application à des antennes 38 GHz*, Thèse de l'Université de Rennes I (1997).
- <sup>52</sup> J.M. Fishburn, M.J. Withford, D.W. Coutts and J.A. Piper, *Study of the fluence dependent interplay between laser induced material removal mechanisms in metals: vaporisation, melt displacement and melt ejection*, Applied Surface Science, **252**, 14, (2006), pp. 5182-5188.

- <sup>53</sup> J.M. Fishburn, M.J. Withford, D.W. Coutts and J.A. Piper, *Study of the interplay of vaporisation, melt displacement and melt ejection mechanisms under multiple pulse irradiation of metals*, Applied Surface Science, **253**, 2, (2006), pp. 662-667.
- <sup>54</sup> G. Koundourakis, C. Rockstuhl, D. Papazoglou, A. Klini, I. Zergioti, N.A. Vainos and C. Fotakis, *Laser printing of active optical microstructures*, Appl. Phys. Lett., **78**, 7, (2001), pp. 868-870.
- <sup>55</sup> T. Szörényi, L.D. Laude, I. Bertóti, Z. Kantor and Zs. Geretovszky, *Excimer laser processing of indium-tin-oxide films : an optical investigation*, J. Appl. Phys., **78**, 10, (1995), pp. 6211-6219.
- <sup>56</sup> S. Vigneron, *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain par pulvérisation cathodique à température ambiante*, Thèse de l'Université de Rennes 1, (2005).
- <sup>57</sup> B. Chapman, *Glow discharge processes, sputtering and plasma etching*, John Wiley & Sons, New York, (1980), ch. 6 : *Sputtering as a deposition process*.
- <sup>58</sup> A. Richardt et A.-M. Durand, *La pratique du vide et des dépôts de couches minces*, ed. In Fine, Paris, (1995), ch. B-IV : *Propriétés mécaniques des couches minces déposées par pulvérisation*.
- <sup>59</sup> S.K. Choi, J.I. Lee, *Effect of film density on electrical properties of indium tin oxide films deposited by DC magnetron sputtering*, J. Vac. Sci. Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, **19**, 5, (2001), pp. 2043-2047.
- <sup>60</sup> N. Hadar, *Fatigue thermique d'un acier inoxydable austénitique 304L : simulation de l'amorçage et de la croissance des fissures courtes en fatigue isotherme et anisotherme*, Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, (2003).
- <sup>61</sup> S. Taheri and E. Galenne, *High cycle thermal crazing : a phenomena related to the structure*, SMiRT 18, Beijing, China, August 7-12, (2005).
- <sup>62</sup> M.T.A. Saif, C.Y. Hui and A.T. Zehnder, *Interface shear stresses induced by non-uniform heating on a substrate*, Thin Solid Films, **224**, 2, (1993), pp. 159-167.
- <sup>63</sup> D.A. Willis, *Thermal mechanisms of laser micromachining of indium tin oxide*, D.A. Willis, *Thermal mechanism of laser micromachining of indium tin oxide*, Photon processing in microelectronics and photonics III, Proceedings of SPIE, **5339**, (2004), pp. 313-320.
- <sup>64</sup> D.A. Willis and A.L. Dreier, *Laser micromachining of indium tin oxide films on polymer substrates by laser-induced delamination*, J. Phys. D : Appl. Phys. **42**, (2009), 045306, 8 p.
- <sup>65</sup> T. Szörényi, Z. Kantor and L.D. Laude, *A typical characteristics of KrF excimer laser ablation of indium-tin-oxide films*, Applied Surface Science, **86**, 1-4, (1995), pp. 219-222.
- <sup>66</sup> S. Mailis, L. Boutsikaris, N.A. Vainos, C. Xirouhaki, G. Vasiliou, N. Garawal, G. Kiriakidis and H. Fritzsche, *Holographic recording in indium-oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and indium-tin-oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn) thin films*, Appl. Phys. Lett., **69**, 17, (1996), pp. 2459-2461.
- <sup>67</sup> S. Pissadakis, L. Reekie, N.M. Zervas and J.S. Wilkinson, *Excimer laser inscribed submicron period relief gratings in InOx films and overlaid waveguides*, J. Appl. Phys., **95**, 4, (2004), pp. 1634-1641.
- <sup>68</sup> D.R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press, Boca Raton FL, 82<sup>nd</sup> ed., (2001-2002), ch. 4.
- <sup>69</sup> G. Legeay, X. Castel, R. Benzergera and J. Pinel, *Excimer laser beam / ITO thin films interaction : from laser processing to surface reaction*, Phys. Stat. Sol. C, **5**, 10, (2008), pp. 3248-3254.
- <sup>70</sup> O.A. Ghandour, D. Constantinide and R. Sheets, *Excimer ablation of ITO on flexible substrates for large format display applications*, Proceedings of SPIE, **4637**, Photon processing in microelectronics and photonics, (2002), pp. 90-101.
- <sup>71</sup> Eco-snow systems, Linde AG.
- <sup>72</sup> R. Benzergera, A. Bouvrée, X. Castel, R. Jaunault and J.F. Feller, *Gaz sensor prototype by laser processing*, LPSD 2007 "Laser processing for semiconductor devices : Science and technology", Saint Malo, France, 1-2 octobre, (2007).
- <sup>73</sup> J.G. Lunney, R.R. O'Neill, and K. Schulmeister, *Excimer laser etching of transparent conducting oxides*, Appl. Phys. Lett., **59**, 6, (1991), pp. 647-649, & **59**, 24, (1991), p. 3191.
- <sup>74</sup> A.G. Moussavou, S. Députier, A. Perrin, R. Sauleau, X. Castel, G. Legeay, R. Benzergera, K. Mahdjoubi and M. Guilloux-Viry, *KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> Ferroelectric thin films grown by pulsed laser deposition : structural characteristics and applications to microwave devices*, Phys. Stat. Sol. C, **5**, 10, (2008), pp. 3298-3303.
- <sup>75</sup> J.-F. Li, S.-H. Su, K.-S. Hwang and M. Yokoyama, *Effect of laser-etched indium tin oxide on optoelectrical properties of organic light-emitting diodes*, Applied Surface Science, **253**, 12, (2007), pp. 5415-5418.
- <sup>76</sup> R. Tanaka, T. Takaoka, H. Mizukami, T. Arai and Y. Iwai, *Laser etching of indium tin oxide thin films by ultra-short pulsed laser*, Proceedings of SPIE, **5063**, International symposium on laser precision microfabrication, Munich, (2003), pp. 370-373.
- <sup>77</sup> K. Kincade, *Lasers etch elegant patterns in flat-panel displays*, Laser Focus World, PennWell Corp., (juillet 2003).
- <sup>78</sup> R. Tanaka, T. Takaoka, H. Mizukami, T. Arai and Y. Iwai, *Effects of wavelengths on processing indium tin oxide thin films using diode-pumped Nd:YLF laser*, Proceedings of SPIE, **4830**, (Laser Precision Microfabrication), (2003), pp. 36-39.

- 
- <sup>79</sup> I. Adesida, D.G. Ballegeer, J.W. Seo, A. Ketterson, H. Chang, K.Y. Cheng and T. Gessert, *Etching of indium tin oxide in methane/hydrogen plasmas*, J. Vac. Sci. Technol. B, **9**, 6, (1991), pp. 3551–3554.
- <sup>80</sup> J.W. Lee, B. Pathangey, M.R. Davidson, P.H. Holloway, E.S. Lambert, B. Davydov, T.J. Anderson and S.J. Pearton, *Comparison of plasma chemistries for dry etching thin film electroluminescent display materials*, J. Vac. Sci. Technol. A, **16**, 4, (1998), pp. 2177–2186.
- <sup>81</sup> D.V. Shenai-Khatkhate, R.L. DiCarlo Jr. and R. A. Ware, *Accurate vapour pressure equation for trimethylindium in OMPVE*, Journal of Crystal Growth, **310** (2008), pp. 2395-2398.
- <sup>82</sup> W.D. Song and Q. Xie, *Mechanism and characteristics of steam laser patterning*, Appl. Phys. A, **91**, 1, (2008), pp. 137-140.
- <sup>83</sup> G. Legeay, *Gravure de l'ITO*, revue de bibliographie non publiée, 06, (2000).
- <sup>84</sup> J.E.A.M. van den Meerakker, P.C. Baarslag and M. Scholten, *On the mechanism of ITO etching in halogen acids : the influence of oxidizing agents*, J. Electrochem. Soc., **142**, 7, (1995), pp. 2321-2325.
- <sup>85</sup> M. Ando, E. Nishimura, K.-I. Onisawa and T. Minemura, *Effect of microstructures on nanocrystallite nucleation and growth in hydrogenated amorphous indium-tin-oxide films*, J. Appl. Phys., **93**, 2, (2003), pp. 1032-1038.
- <sup>86</sup> J.E.A.M. van den Meerakker, P.C. Baarslag, W. Walrave, T.J. Vink and J.L.C. Daams, *On the homogeneity of sputter-deposited ITO films, Part II etching behaviour*, Thin Solid Films, **266**, 2, (1995), pp. 152-156.
- <sup>87</sup> M. Henry, *Saving money with laser processing*, Photonics Spectra, Laurin Publishing, (mars 2008).
- <sup>88</sup> S. Bush, *Lasers cut cost of OLED production*, Electronics Weekly, Reed Business Information Ltd, (23/03/2009).
- <sup>89</sup> F. Colombel, X. Castel, M. Himdi, G. Legeay, S. Vigneron and E. Motta Cruz, *Ultrathin metal layer, ITO film and ITO/Cu/ITO multilayer towards transparent antenna*, IET Sci. Meas. Technol., **3**, 3, (2009), pp. 229-234.
- <sup>90</sup> M. Takai, D. Bolmann and K. Habberger, *Maskless patterning of indium tin oxide layer for flat panel displays by diode-pumped Nd:YLF laser irradiation*, Appl. Phys. Lett., **64**, 16, (1994), pp. 2560-2562.



## Chapitre V

### Recuit des couches minces d'ITO optimisé ; recuit par laser UV à faible fluence

#### Table des matières du chapitre V

1 Stabilité en température des couches d'ITO amorphe .....	139
2 Recuits de couches d'ITO optimisées.....	140
2.1 Recuit à haute température .....	140
2.2 Recuit progressif à basse température .....	140
2.3 Recuit par laser .....	140
3 Résultats et analyses.....	141
3.1 Tableau de synthèse .....	141
3.2 Diffraction des rayons X .....	141
3.2.1 Cristallisation .....	141
3.2.2 Relaxation des contraintes.....	142
3.2.3 Orientations préférentielles .....	143
3.2.4 Retour sur la nucléation et la cristallisation .....	144
3.2.5 Recuit par laser à excimères.....	145
3.3 Microscopie, faïençage.....	146
3.4 Evolution des propriétés électriques .....	147
3.5 Evolution des propriétés optiques .....	149
3.5.1 Effet Burstein-Moss .....	149
3.5.2 Recuit en température.....	150
3.5.3 Recuit par laser.....	150
4 Résumé et conclusion.....	151
4.1 Recuit en température.....	151
4.2 Recuit par laser UV .....	151
Bibliographie du chapitre V .....	153





Nos couches minces optimisées d'ITO amorphe présentent des propriétés optiques et électriques proches de celles des couches commerciales d'ITO. Elles offrent en outre l'avantage d'un dépôt à température ambiante. Cependant, un recuit peut se révéler utile, pour gagner une ultime fraction de conductivité, ou encore pour une stabilité accrue en température [1].

Dans le présent chapitre, nous nous proposons de préciser l'évolution de nos couches par recuit. Nous rendrons compte, en comparaison, de nos essais de recuit par laser à excimères, technique qui permettrait éventuellement de limiter l'échauffement du substrat au cours de l'opération.

## **1 Stabilité en température des couches d'ITO amorphe**

Les couches optimisées d'ITO amorphe sont stables. A défaut d'une étude systématique qui sortirait du cadre de ce travail, nous pouvons citer :

- les exemples du *tableau III-5*, à l'ambiante,
- ITO 166 : en 3,5 mois en étuve à 50 °C sa résistance par carré n'a changé que de  $\Delta R_s/R_s = 5\%$ , variation essentiellement due à la diminution  $\Delta n$  de la concentration de porteurs.

Toutefois, la littérature indique que les propriétés électriques de l'ITO amorphe évoluent et qu'une cristallisation intervient à partir de 125 °C environ [2,3]. Des recuits après dépôt sont souvent pratiqués sur tous les types d'ITO (amorphe et cristallin) dans des conditions de température et d'atmosphère très variées (150-500 °C, air, vide, azote, *forming gas*). Ils font appel à deux phénomènes tous deux activés par la température :

- une diffusion de l'oxygène dans ou hors de la couche, suivant l'atmosphère du recuit. Le coefficient de diffusion de l'oxygène dépend fortement de la microstructure de la couche (ex. : densité de joints de grains [4]). Son énergie d'activation a été chiffrée à  $E_D = 25$  kJ/mole [5].
- et (éventuellement) une cristallisation, et / ou un grossissement des grains.

La cristallisation de l'ITO a été étudiée [2,5] par diffraction et réflexion des rayons X en incidence rasante. Après nucléation (voir ci-dessous § 3.2.4), la vitesse de croissance est bien décrite par l'équation classique de Johnson-Mehl-Avrami [6], basée sur une répartition aléatoire des germes :

$$y(t) = 1 - \exp(-(\gamma t)^m) \quad (1)$$

où  $t$  représente le temps,  $y(t)$  est la fraction cristalline,  $m$  est l'ordre de la réaction et  $\gamma$  une constante de vitesse, qui dépend de la température. C'est donc un abus de langage de parler de "température de cristallisation" [1,7].

Des ordres  $m$  entre 2,4 et 3 [5] ou 3 et 4 [2] ont été estimés et interprétés comme la signature d'une croissance des cristallites en deux à trois dimensions. L'énergie d'activation a été trouvée à  $E_C = 125$  kJ/mole [2] ou 74 kJ/mole (en l'absence d'indium métallique) [5]. Mais il a été montré que les conditions de dépôt et l'atmosphère du recuit ont une influence sur la cristallisation de l'ITO [1,8,9,10].

## **2 Recuits de couches d'ITO optimisées**

### **2.1 Recuit à haute température**

Nous avons d'abord voulu vérifier qu'un recuit "classique" conférerait à nos couches optimisées des propriétés conformes à l'état de l'art [11]. Grace à l'obligeance de H. Lhermite (IETR Rennes) elles ont été soumises à la procédure de recuit mise au point par N. Outaleb [12], en utilisant le même matériel : 2 h 30 à 400°C sous *forming gas* (90 % N<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>), avec un refroidissement contrôlé très progressif pour éviter la formation de craquelures [13].

Les échantillons (ITO 47, ITO 170, dans le *tableau V-1*) ont été caractérisés par spectroscopie UV-visible et IR, par DRX, et par effet Hall, suivant les procédures décrites précédemment.

### **2.2 Recuit progressif à basse température**

Les recuits à haute température ne fournissent qu'un résultat global. Pour suivre plus finement l'évolution d'une couche, nous avons procédé à un recuit progressif à basse température. L'échantillon ITO 108 a été mis en étuve pour des durées cumulées de 2,5 jours à 110 °C, puis 19 jours à 130 °C, puis 136 jours à 150 °C.

Nous avons traité parallèlement deux parties de la même couche, et nous les avons caractérisées périodiquement. Une partie du substrat a permis les caractérisations par DRX, une autre, après gravure par laser suivant notre géométrie standard (§ *III-1.3*), a été caractérisée par méthodes Van der Pauw et Hall. Pour des raisons pratiques, ce recuit s'est fait à l'air.

### **2.3 Recuit par laser**

Les essais de recuit par laser à excimère ont été conduits à 308 nm, car (i) l'absorption - plus uniforme qu'à 248 nm (*tableau IV-5*) - permettait de se rapprocher des conditions de recuit par simple chauffage, et (ii) de nombreux matériaux support sont plus transparents à 308 nm qu'à 248 nm. Les échantillons suivants ont été traités :

- ITO 277 : deux zones de 12 x 7,5 mm<sup>2</sup> chacune couvertes par 6 fenêtres identiques juxtaposées, pour caractérisation par microscopie optique, DRX et spectrométrie UV-visible. Une série d'essai a été menée en augmentant progressivement la fluence de 70 mJ.cm<sup>-2</sup> (1000 tirs) jusqu'à 90 mJ.cm<sup>-2</sup> (500 tirs). L'autre zone a reçu directement 1000 tirs à 95 mJ.cm<sup>-2</sup>.
- ITO 244 : essais progressifs sur deux zones de 10,8 x 5,6 mm<sup>2</sup> couvertes chacune par 12 fenêtres pour examens au microscope optique, au MEB, et par spectrométrie UV-visible.
  - 1<sup>ère</sup> série : de 70 mJ.cm<sup>-2</sup> (1000 tirs) à 92 mJ.cm<sup>-2</sup> (500 tirs),
  - 2<sup>ème</sup> série : de 87 mJ.cm<sup>-2</sup> (100 fois) à 95 mJ.cm<sup>-2</sup> (500 fois). Un courant de 250 mA était injecté dans l'échantillon pendant les tirs pour maintenir une température d'environ 70 °C dans la couche,
  - 3<sup>ème</sup> essai supplémentaire : 1000 fois 95 mJ.cm<sup>-2</sup>, avec l'échantillon posé sur une plaque chauffante à 87°C pendant ces tirs.
- Quelques essais supplémentaires (ITO 109 et 144) ont tenté d'éliminer le faïençage en utilisant un homogénéiseur de faisceau et par des tirs en balayage dynamique.

### 3 Résultats et analyses

#### 3.1 Tableau de synthèse

tableau V-1 : Résumé des essais de recuit sur ITO optimisé et résultats mesurés

Echant.	Traitement subi	$a_{\text{maille}}$ (nm)	$I_{211}/I_{\text{théo}}$	$I_{400}/I_{\text{théo}}$	$n$ (cm <sup>-3</sup> )	$\mu_H$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$E_{g\text{-op}}$ (eV)
ITO 195	brut	1,020	/	$\approx 3$	$2,69.10^{20}$	42,1	/
ITO 47	brut	1,021	/	2,8	$2,72.10^{20}$	42,9	3,77
	2h 30, 400°C, form. g.	1,010	1,8	1,4	$5,15.10^{20}$	26,1	4,07
ITO 170	brut	1,020	/	$\approx 3$	/	/	3,83
	2h 30, 390°C, form. g.	1,009	1,8	1,4	$2,80.10^{20}$	18,6	4,04/
ITO 108	brut	1,020	$\approx 6$	$\approx 2$	$3,68.10^{20}$	30,0	3,84
	... +136 j, 150 °C, air	1,012	1,7	1,5	$3,41.10^{20}$	5,1	/
ITO 277	brut	1,023	$\approx 10$	$\approx 3$	/	/	3,78
	xmr: 1000x95 mJ.cm <sup>-2</sup>	1,011	1,5	1,3	/	/	4,14
ITO 244	brut	/	/	/	/	/	3,73
	xmr:+500x92 mJ.cm <sup>-2</sup>	/	/	/	/	/	4,09
moyennes	brut	1,021	$\approx 8$	$\approx 3$	$3,03.10^{20}$	38,3	3,79
	recuit	1,011	1,7	1,4	$3,79.10^{20}$	/	4,09
carte JCPDS ITO 6%: 01-089-4596		1,012	1	1			
carte JCPDS In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 00-06-0416		1,012	1,2	1,0			

#### 3.2 Diffraction des rayons X

L'appareillage de DRX en configuration " $\theta$ -2 $\theta$ " décrit au § II-3 a été utilisé pour caractériser la structure de nos couches et son évolution.

##### 3.2.1 Cristallisation

Sur les diagrammes de DRX un recuit se traduit systématiquement par la disparition du pic de diffusion amorphe de l'ITO (2 $\theta \approx 30,5^\circ$ ), et par l'apparition et le renforcement des pics de diffraction caractéristiques la structure bixbyite de l'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figure II-23) [14]. Nous avons pu suivre la progression de cette cristallisation sur ITO 108 (figure V-1), en mesurant l'intensité du pic (222) (toutes conditions de mesures inchangées). La vitesse de

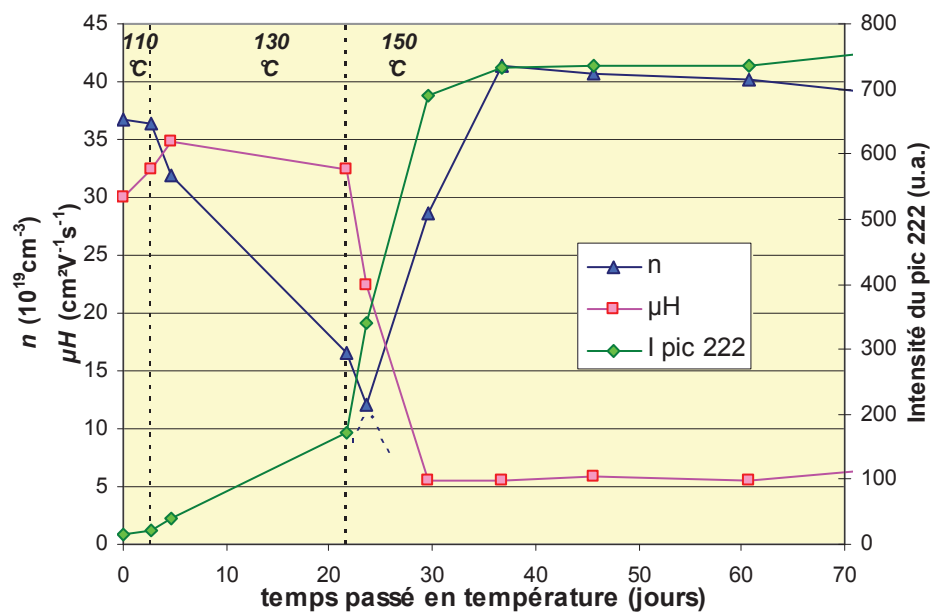


figure V-1 : Evolution de ITO 108 (% O<sub>2</sub> optimisé) par recuit à l'air, à basse température : cristallisation, concentration de porteurs et mobilité associées

cristallisation apparait très faible à 110 °C, elle devient notable à 130 °C et s'accélère à 150 °C jusqu'à saturation. L'allure de la dernière portion de courbe est compatible avec l'équation (1).

### 3.2.2 Relaxation des contraintes

Dans les mesures récapitulées dans le *tableau V-1*, le paramètre de maille  $a$  est la moyenne des valeurs calculées à partir des 3 à 5 pics les plus intenses (parmi : (211), (222), (400), (440), (622)). Sur la *figure V-2*, l'écart type des déterminations a servi à estimer la marge d'erreur.

Rappelons que dans la configuration " $\theta$ -2 $\theta$ " chaque distance réticulaire  $d_{hkl}$  est mesurée normale à la surface de l'échantillon (§ II-3.2). Le paramètre  $a$  qui en découle par calcul (relation II-(40)) est donc pris également normal à la surface. Si la couche est le siège de contraintes latérales, en compression par exemple (dans la limite élastique), la maille se contracte parallèlement à la surface, et la loi de Poisson implique qu'elle se dilate dans la direction normale à la surface (*figure V-3*). Nous constatons dans le *tableau V-1* et sur la *figure V-2* que les valeurs de  $a$  avant recuit sont nettement plus élevées que la valeur des fiches JCPDS [14,15], et que tous les recuits effectués conduisent à une diminution de  $a$ .

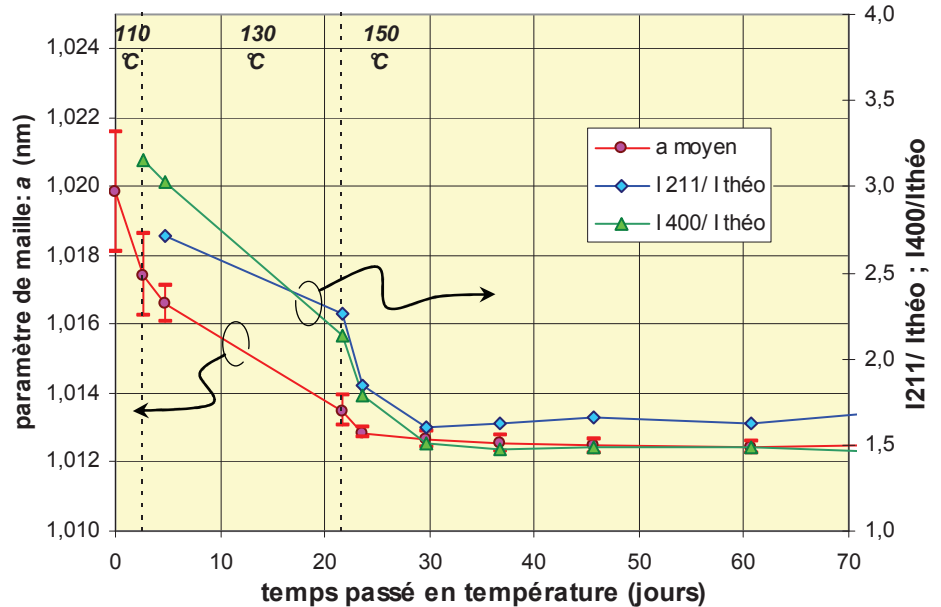


figure V-2 : Evolution de ITO 108 (% O<sub>2</sub> optimisé) par recuit à l'air, à basse température : paramètre de maille  $a$ , et orientations préférentielles associées

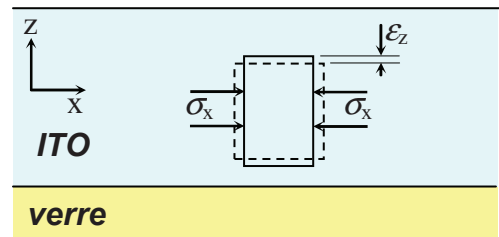


figure V-3 : déformation  $\epsilon_z$  suivant Poisson, sous l'effet des contraintes latérales en compression  $\sigma_x$  et  $\sigma_y$

Ceci nous confirme que nos échantillons bruts de dépôt ont été placés sous contrainte en compression ( $\sigma_x = \sigma_y \approx -2$  GPa, formule (3) ci-après) par le mécanisme d'ion *peening* (transfert de quantité de mouvement à partir des espèces rapides dans le plasma de pulvérisation) [16,17] ; comme c'est souvent le cas des dépôts en pulvérisation cathodique [18,19], et comme S. Vigneron a pu le constater en déposant de l'ITO sur une feuille de polymère TPX dans les mêmes conditions (feuille épaisse de 0,09 mm, courbure côté ITO à l'extérieur) [11]. Des contraintes en compression de l'ordre de -0,6 GPa ont été mesurées dans des conditions voisines des nôtres par P.F. Carcia *et al.* [17]. Les auteurs ont constaté qu'elles s'annulaient en augmentant la pression totale de dépôt jusqu'à 0,016 mbar.

Les relaxations de contraintes, par la température (et/ou une charge cyclique) sont des phénomènes bien connus en verrerie ou sur les métaux [20,21]. C'est ce que nous avons obtenu par nos recuits. Dans l'essai de recuit à basse température d'ITO 108, nous



remarquons, en outre, que l'essentiel de la relaxation se produit dès 110 / 130 °C (*figure V-2*). Cette relaxation de contraintes semble donc précéder la croissance des grains (*figure V-1*). Nous rapprochons ce résultat de la relaxation structurale avant cristallisation rapportée par D.C. Paine *et al.* [2] sur de l'ITO amorphe déposé à basse énergie.

*Nota* : la diffraction des rayons X est régulièrement utilisée pour des mesures précises de contraintes dans les métaux, sans étalon externe. Mais cette technique nécessite des pics de diffraction bien définis, des mesures pratiquées dans deux configurations, et des angles  $2\theta > 120^\circ$  [20]. La très faible cristallisation de nos couches optimisées ne permet donc pas une mesure plus précise des contraintes par DRX. Signalons par ailleurs, que D.G. Neerincx et T.J. Vink [22] ont utilisé une technique de diffraction X en incidence rasante pour mesurer le module d'Young et le coefficient de Poisson d'une couche mince d'ITO recuite.

Nous remarquons cependant (*tableau V-1*) que la valeur de  $a$  atteinte après recuit à haute température,  $a \approx 1,010$  nm, est légèrement inférieure à la valeur  $a_0 = 1,012$  nm des fiches JCPDS [14]. La formule (2) [19] permet de calculer, à partir des constantes moyennes relevées dans la littérature (*cf. Annexe III*), les contraintes latérales en tension  $\sigma_x = \sigma_y$  générées dans la couche par le refroidissement après recuit :

$$\sigma_x = \sigma_y = E_Y(\alpha_v - \alpha_{ito})\Delta T / (1 - \nu_{ito}) \quad (2)$$

où :  $\Delta T$  est l'écart de température,  $E_Y$  et  $\nu_{ito}$  le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'ITO,  $\alpha_v$  et  $\alpha_{ito}$  les coefficients de dilatation linéaires respectivement du substrat et de l'ITO. La déformation  $\varepsilon_z$  correspondante du paramètre de maille est donnée par la formule classique de Hooke [23] :

$$(a - a_0)/a_0 = \varepsilon_z = [\sigma_z - \nu_{ito}(\sigma_x + \sigma_y)]/E_Y \quad (3)$$

avec  $\sigma_z = 0$  dans le cas d'une couche mince. Comme attendu, nous trouvons pour un refroidissement depuis 400 °C jusqu'à l'ambiante  $\varepsilon_z \approx -2.10^{-3}$ . Ceci confirme la relaxation au recuit des contraintes intrinsèques de dépôt. Sur l'échantillon ITO 108, recuit à basse température, la relaxation des contraintes intrinsèques en compression est avérée, mais les contraintes en tension dues au refroidissement ne sont pas mesurables,  $a \approx a_0$ .

### 3.2.3 Orientations préférentielles

Il apparaît sur les diagrammes DRX de nos couches d'ITO, que les intensités  $I_{hkl}$  des différents pics ne sont pas dans le même rapport que sur les diagrammes de poudres JCPDS. Pour quantifier le phénomène, nous avons normalisé les intensités de nos pics en attribuant la valeur 100 à l'intensité du pic (222), le plus intense. Dans le *tableau V-1* et sur la *figure V-2* nous avons calculé les rapports entre ces intensités normalisées et celles, notées  $I_{théo}$ , des pics correspondants de la fiche JCPDS n° 01-089-4596 [15].

Les raies (400) et (211) sont plus intenses sur nos couches, ce qui indique que les cristallites présentant l'un de ces deux plans parallèle à la surface sont plus nombreuses que dans une répartition aléatoire. Le phénomène d'orientation préférentielle est sensible après recuit. Il l'est encore plus avant (*tableau V-1*), malgré la moindre précision de ce type de mesure sur les couches quasi-amorphes. Une évolution apparaît clairement sur le suivi du recuit progressif d'ITO 108 (*figure V-2*).

*Nota* : Nous avons pris comme référence la fiche JCPDS de l'ITO à 6 % at. de Sn ( $[Sn]/([In]+[Sn])$ ) [15], car cette concentration représente la limite approximative de solubilité de SnO<sub>2</sub> dans In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*cf. § 3.4*). Au demeurant, la dernière ligne du *tableau V-1* montre que le résultat n'aurait pas été très différent en référence à la fiche de l'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur [14].

Une orientation préférentielle ( $400$ ) est souvent signalée dans la littérature sur l'ITO, au point que son pic de diffraction figure parfois quasiment seul sur les diagrammes présentés [24,25,26]. L'orientation ( $400$ ) semble associée à des conditions énergétiques de dépôt par pulvérisation cathodique (haute température [26,27], distance cible-substrat inférieure à la distance de thermalisation [28], forte puissance et forte vitesse de dépôt [28]). Il est expliqué que les plans ( $400$ ) sont plus résistants que les plans ( $222$ ) à la re-pulvérisation, sous l'impact des ions oxygènes négatifs venus de la cible et des atomes neutres rapides réfléchis sur la cible [19,26,29,30]. L'orientation ( $400$ ) ne régresse que partiellement par recuit à température élevée [24,25].

### 3.2.4 Retour sur la nucléation et la cristallisation

La comparaison entre les orientations préférentielles de nos couches optimisées (déposées dans des conditions douces) et celles décrites dans la littérature (avec des dépôts plus énergétiques), suggère que, même si nos couches apparaissent amorphes à leur sortie de cloche (*i.e.* sans ordre à grande distance), ce sont leurs conditions de dépôt qui déterminent les orientations constatées après recuit. L'information nécessaire serait contenue dans des germes de cristallisation, d'un volume total trop faible pour être décelés nettement par DRX.

Nous avons déjà eu l'occasion d'évoquer (§ III.2.4) la théorie de V.G. Karpov *et al.* [31,32], selon laquelle la cristallisation d'un solide amorphe débute par une phase de nucléation, à partir de petites fluctuations statistiques des paramètres de structure. Cette phase déterminerait une concentration homogène des cristallites, sa vitesse ne serait pas constante dans le temps, elle serait nettement distincte des phases suivantes de croissance et de murissement des cristallites.

Bien que nous ne disposions pas d'observations directes, nous pouvons préciser ce schéma de germination en nous appuyant sur la littérature. Dans des conditions proches des nôtres, T.J. Vink *et al.* [33] et P.F. Carcia *et al.* [17] ont montré, dans la partie supérieure de leurs couches, la présence de petites cristallites d'ITO noyées dans une phase amorphe ; la partie au contact du substrat restant amorphe. De nouveau, le bombardement de la couche en croissance par les espèces rapides (en particulier par les ions oxygène négatifs) est mis en cause : en accroissant la mobilité des atomes adsorbés, il favorise la nucléation.

Nous supposons nos couches optimisées proches de la fin de ce premier processus à leur sortie de cloche. Les germes seraient donc concentrés dans la partie haute de la couche (*figure I-16*) et, sous l'action de la température de recuit, la cristallisation interviendrait par une croissance latérale et en profondeur (en accord avec les valeurs de l'ordre de réaction  $m$  rapportées au § V-1).

C'est le même mode de cristallisation, à partir de la surface, qui a été rapporté pour des dépôts prolongés sans chauffage externe [34] (*figure I-16*). Dans ce cas, schématiquement, comme pour la nucléation, c'est le bombardement de la couche qui apporte la mobilité nécessaire, alors qu'au recuit externe, c'est la température.

Par contre Morikawa *et al.* ont obtenu une nucléation de l'ITO au contact d'un substrat carbone [35]. Mais leurs couches ne présentaient alors aucune orientation préférentielle, même après recuit. Nous ne retiendrons pas ce modèle.

## 3.2.5 Recuit par laser à excimères

La figure V-4 montre les diagrammes de diffraction de RX de l'échantillon ITO 277 après un recuit progressif à 308 nm jusqu'à 500 tirs à  $90 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , et directement après 1000 tirs à  $95 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , en comparaison avec ITO 47 qui a reçu un recuit "standard" sous forming gaz à  $400^\circ\text{C}$ .

Nous constatons que la fluence la plus faible a provoqué un début de cristallisation, mais que ce n'est qu'avec  $95 \text{ mJ.cm}^{-2}$  que le pic de diffusion amorphe de l'ITO disparaît, et que les pics cristallins s'approchent des intensités obtenues sur ITO 47 recuit.

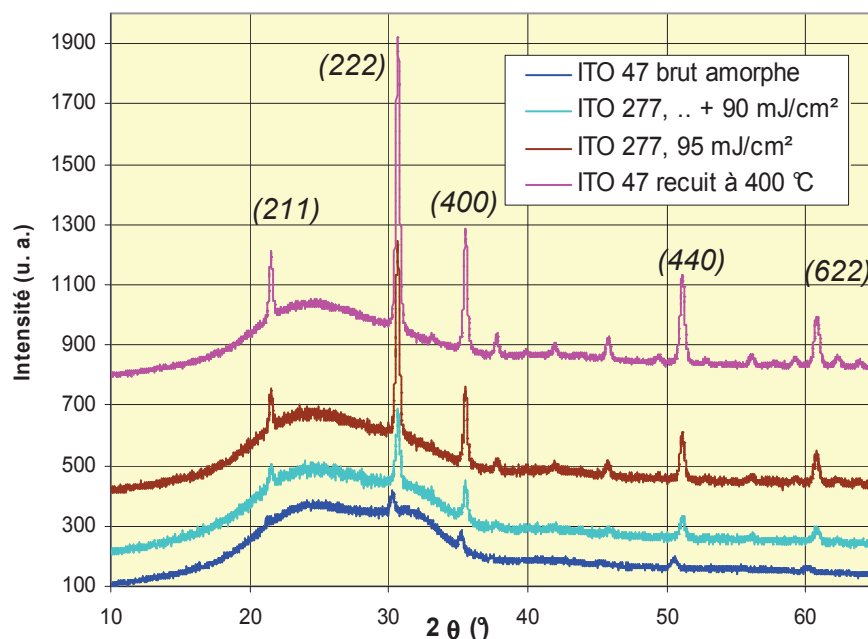


figure V-4 : diagrammes de DRX de ITO 277 recuit par laser, .. + 500 x  $90 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , et 1000 x  $95 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , comparés avec ITO 47 brut ou recuit

Comme pour les recuits en température, (figure V-2) nous constatons (figure V-5) une relaxation des contraintes de la couche, et des orientations préférentielles suivant les plans (400) et (211), avec des rapports d'intensités sensiblement identiques (quand les pics sont exploitables).

Le paramètre de maille  $a = 1,011 \text{ nm}$  (tableau V-1) mesuré sur l'échantillon traité à  $95 \text{ mJ.cm}^{-2}$  indique des contraintes thermiques résiduelles (en tension) plus faibles que sur les couches recuites à haute température. Il s'agit probablement d'une conséquence du faïencage de cet échantillon.

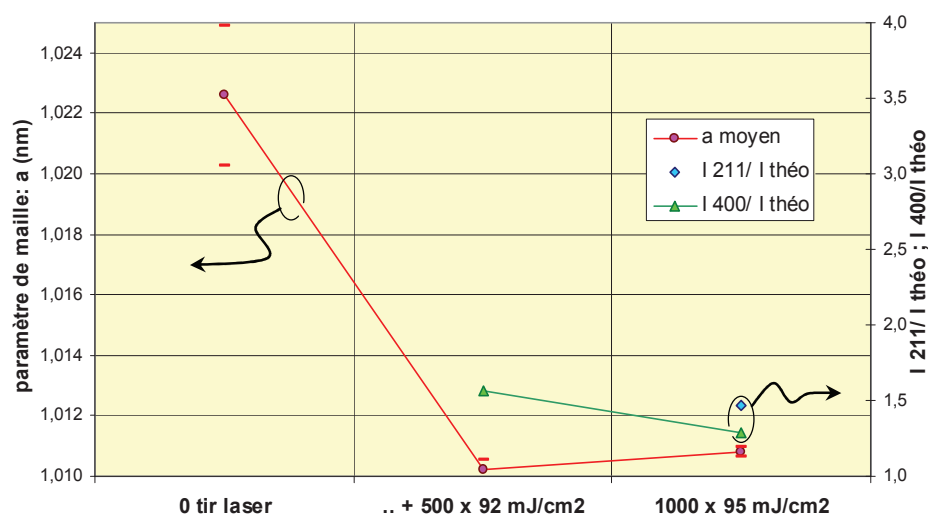
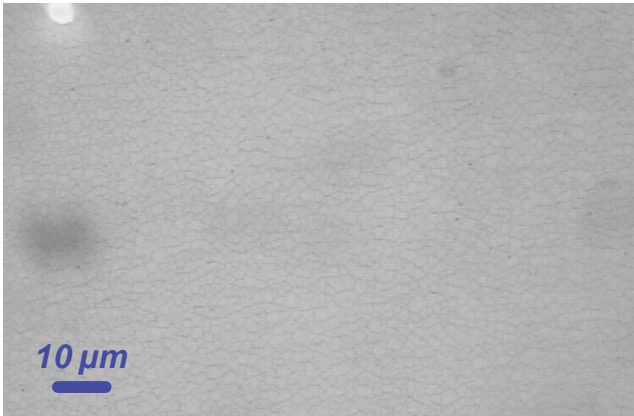


figure V-5 : Evolution de ITO 277 (%  $\text{O}_2$  optimisé) par deux recuits laser : paramètre de maille  $a$ , et orientations préférentielles associées (à partir des pics exploitables)

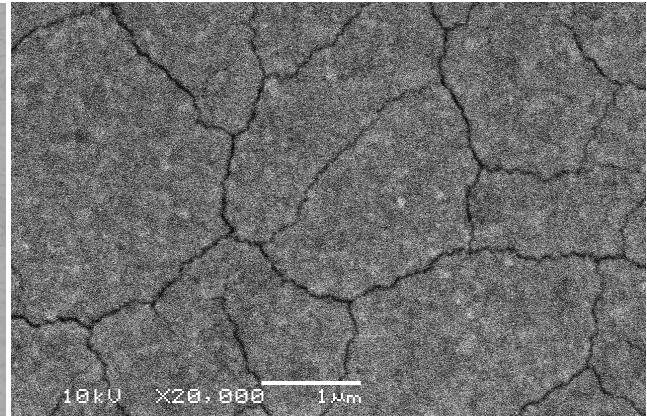
Notons que dans une expérience de recuit laser à  $248 \text{ nm}$ , H. Hosono *et al.* [36] ont également constaté que la cristallisation débutait partir de la surface du film (sans détails expérimentaux).

### 3.3 Microscopie, faïencage

Les examens aux microscopes optique ou électronique (*figures V-6 et V-7*) ont permis de déceler le faïencage des échantillons au recuit par laser à 308 nm. Comme nous l'avons déjà indiqué (§ IV-3.2.2), des fissures apparaissent sur des surfaces relativement importantes des échantillons traités, dès 92 à 95  $\text{mJ.cm}^{-2}$ . C'est précisément la zone de fluence qui permet la relaxation des contraintes intrinsèques de dépôt et la cristallisation des couches (§ 3.2.5). Sur la *figure V-7*, les marbrures de la surface entre les fissures correspondent à la formation des grains. Des cristallites apparaissent plus nettement sur la *figure IV-11b*, après un traitement à une fluence légèrement plus élevée ( $114 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ).



*figure V-6* : ITO 277, 308 nm, 1000 tirs à  $95 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , faïencage



*figure V-7* : ITO 244, 308 nm, ... + 500 tirs à  $92 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , faïencage

Dans une étude de cristallisation de couches minces de BST par laser à 248 nm, O. Baldus et R. Waser [37] rapportaient que le chauffage du substrat permettait de réduire la formation de fissures dans la couche. Mais nos essais visant à atténuer les chocs thermiques dans l'ITO en chauffant légèrement le substrat (§ 2.3) n'ont pas permis d'éviter le faïencage, pas plus que l'utilisation d'un homogénéiseur de faisceau, ou que des tirs en balayage dynamique.

Pour mieux cerner les raisons de notre faïencage systématique nous avons recherché des publications d'expériences analogues. Sur trois articles trouvés, les fluences de recuit annoncées sont plus faibles, mais les conditions expérimentales ne sont pas tout à fait comparables :

W. Chung *et al.* [38] ont recuit à 308 nm des couches d'ITO déposées à 25 °C sur verre Corning 1737. La cristallisation et les propriétés électriques s'améliorent à partir de  $F = 75 \text{ mJ.cm}^{-2}$ . Aucun phénomène de fissuration n'est signalé, mais l'absence d'ajout d'oxygène pendant la pulvérisation a rendu leurs couches déjà largement cristallisées en sortie de cloche. D'autre part, l'épaisseur  $d_{\text{ito}} = 100 \text{ nm}$  de leurs couches est plus faible que la nôtre.

Y.H. Son *et al.* [39] ont obtenu un recuit indiscutable d'une couche de 145 nm d'ITO, déposée sur un substrat plastique non identifié, par 10 à 100 tirs d'un laser XeCl (308 nm) à seulement  $60 \text{ mJ.cm}^{-2}$ . Compte tenu de la faible épaisseur de leur couche, et de la profondeur d'absorption de l'ITO (*tableau IV-5*), il est probable qu'une partie notable de l'énergie de chaque tir a servi à échauffer le substrat, à le ramollir fortement, voire à le fondre près de l'interface. C'est cette fusion qui a pu leur faire croire, à tort selon nous (*cf.* § IV-3.2.4), à la fusion de l'ITO, par une interprétation trop rapide de leurs photos MEB. Par contre, les



coefficients de dilatations linéaires  $\alpha$  des matières plastiques sont un ordre de grandeur plus élevés que celui de l'ITO. Ce qui conduirait, contrairement au substrat verre (§ 3.2.2), à des contraintes en compression dans la couche au refroidissement (*formule (2)*). De plus, il nous semble possible que le substrat ramolli ait absorbé les contraintes thermiques, en se pliant à la déformation imposée par l'ITO, jusqu'au refroidissement (ex.: le PET, souvent utilisé comme substrat [40], absorbe les UV en dessous de 320 nm environ et  $\alpha_{\text{pet}} \approx 70.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Ceci expliquerait l'absence de fissuration dans cette étude.

Par 1200 tirs à  $40 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , mais à 248 nm, H. Hosono *et al.* [36] ont obtenu le recuit de couches d'ITO amorphes proches des nôtres (substrat Corning 7059,  $d_{\text{ito}} = 190 \text{ nm}$ ,  $\rho = 5,9.10^{-4} \Omega.\text{cm}$ ). Aucune fissuration n'a été signalée. A titre d'hypothèse, nous rapprochons le fait que l'énergie est préférentiellement dissipée dans la partie supérieure de la couche à 248 nm (*tableau IV-5*), et le mécanisme, évoqué ci-dessus, de cristallisation de l'ITO à partir du haut de la couche. A cette longueur d'onde, grâce à un coefficient d'absorption plus élevé, et donc à une meilleure "efficacité de cristallisation" à partir du haut de la couche, la fluence de recuit pourrait être abaissée suffisamment pour limiter les chocs thermiques.

### 3.4 Evolution des propriétés électriques

Les valeurs typiques de la concentration des porteurs  $n$  et de la mobilité  $\mu_H$  des couches optimisées brutes de dépôt figurent dans le *tableau III-4*. Un recuit "standard" à haute température (ITO 47, *tableau V-1*) dégrade légèrement la mobilité car la cristallisation crée des joints de grains [1] (voir également la discussion au *chapitre III*), mais l'activation de l'étain qui entre en substitution des ions  $\text{In}^{3+}$  compense largement son effet sur la résistivité, en augmentant le nombre de porteurs  $n$  [2,11].

*nota* : les résultats moins performants sur ITO 170 (*tableau V-1*) sont dus, vraisemblablement, à une défaillance matérielle du four pendant l'essai.

Le recuit progressif effectué sur ITO 108 nous permet de préciser l'évolution des paramètres  $n$  et  $\mu_H$  (*tableau V-1* et *figure V-1*) :

La concentration de porteurs  $n$  a baissé après tous les passages en étuve, jusqu'après 2 jours à 150 °C (de 37 à  $12.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). (Notons qu'elle est toujours restée stable, ainsi que  $\mu_H$ , dans les courtes périodes de reprise à l'ambiante). Brusquement,  $n$  est remontée (à  $41.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) en 13 jours à 150 °C, avant de décroître de nouveau lentement.

La baisse initiale de  $n$  provient de la reprise d'oxygène dans la couche, car, à ce stade, les porteurs ne proviennent que des lacunes en oxygène. Comme attendu, puisque la diffusion de l'oxygène est activée thermiquement, la baisse de  $n$  est d'autant plus rapide que la température est élevée.

La forte remontée de  $n$  à partir de 150 °C suit la croissance de l'intensité du pic (222). Elle ne peut provenir que de l'incorporation de l'étain dans les cristallites et de son activation en fin de cristallisation.

Dans cette expérience, les évolutions des porteurs provenant des deux sources dans l'ITO ont été nettement découplées. M. Quaas *et al.* [4] avaient noté que la cristallisation d'une couche amorphe était beaucoup plus rapide que la diffusion de l'oxygène. La *figure V-1* montre au contraire que le gain d'oxygène (diminution de  $n$ ) a largement précédé la cristallisation.

La légère amélioration de la mobilité  $\mu_H$  à 110 °C et au début du traitement à 130°C (de  $\approx 30$  à  $\approx 33 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , *figure V-1*) semble associée à la relaxation initiale d'une grande



partie des contraintes intrinsèques dans la couche (*figure V-2*). Par un traitement à 120 °C, une amélioration similaire de  $\mu_H$ , de l'ordre de 10 % a été notée par [41], et attribuée à un "léger réarrangement" des atomes dans la couche amorphe. D.C. Paine *et al.* [2] ont également observé une réduction de 18 % de la résistivité d'une couche traitée à 122 °C, avant de détecter la cristallisation par DRX en incidence rasante. De la même manière, ces derniers ont attribué le gain en conductivité à une relaxation de la structure amorphe, avec réaligement des liaisons In-O distordues.

A partir de 150 °C (ITO 108, *figure V-1*), la mobilité  $\mu_H$  s'effondre jusqu'à  $\approx 5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , aussi vite que croît l'intensité du pic (222). Elle n'évolue plus. Cette valeur est nettement plus faible que les quelques  $22 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  obtenus après un recuit à haute température sous *forming gas* (ITO 47, 170). Cependant, aux rayons X la cristallisation n'est pas différente dans les deux cas. D'autre part la concentration de porteurs finale est du même ordre de grandeur ( $n \approx 4.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , *tableau V-1*).

Nous avons déjà discuté (§ III.2.6) une dégradation analogue de la mobilité dans les couches naturellement riches en oxygène en sortie de cloche. Même une chute de  $n$  au voisinage de la concentration critique de Mott ( $n_c \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) n'impliquerait pas une mobilité aussi faible. Nous avons alors mis en cause la cristallisation des couches et la présence d'étain. Ici, la comparaison du recuit d'ITO 108 et des recuits sous *forming gas* nous amène à rechercher l'origine de la dégradation dans la présence d'oxygène pendant le recuit à 150 °C.

La littérature nous fournit une hypothèse plausible, compatible avec les deux remarques précédentes (couches riches en oxygène, couches optimisées recuites à l'air) : nous savons que la solubilité de  $\text{SnO}_2$  dans l' $\text{In}_2\text{O}_3$  (céramique) est limitée à environ 6 à 11 % (en masse) [42], et qu'au-dessus de 4 à 5 % de  $\text{SnO}_2$  dans une couche d'ITO, le rendement du dopage par substitution de l'étain à l'indium décroît [2,3,43]. Dans notre cas, les concentrations  $n$  de porteurs obtenues (au mieux  $\approx 5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  sur les couches optimisées après recuit, *tableau V-1*) ne correspondent qu'à une concentration efficace de 1,8 % de  $\text{SnO}_2$ . Il existe donc une forte proportion de  $\text{SnO}_2$  "inutile" dans nos couches (car la cible est à 10 % de  $\text{SnO}_2$ ).

Plusieurs auteurs évoquent la précipitation et la ségrégation de  $\text{SnO}_2$  aux joints de grains [1,41], avec une réduction correspondante de la mobilité. Ayant observé un élargissement des raies de DRX de  $\text{In}_2\text{O}_3$  au recuit, à partir de couches riches en oxygène, D. Mergel *et al.* [44] l'ont imputé à une ségrégation de  $\text{SnO}_2$ , bien que la phase correspondante ne donne pas, elle-même, de raie détectable. Il semble logique que cette précipitation soit favorisée par la présence d'oxygène puisque  $\text{SnO}_2$  est plus riche en oxygène que  $\text{In}_2\text{O}_3$ . A partir de céramiques d'ITO, Nadaud *et al.* [42] ont obtenu la précipitation d'une phase rhomboédrique  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  (*i.e.* :  $2 \text{ In}_2\text{O}_3 + 3 \text{ SnO}_2$ ) peu conductrice.

De plus, d'après D. Mergel *et al.* [44], la ségrégation de  $\text{SnO}_2$  gouvernerait la formation de sous-grains d'orientation voisine (de l'ordre de 20 nm), à partir de grains plus gros ( $\approx 500 \text{ nm}$ ) ; sous-grains rapportés, entre autres, par M. Kamei *et al.* et M. Higuchi *et al.* [29,45,46].

Conjointement avec la transition de Mott, la ségrégation de  $\text{SnO}_2$  aux joints de grains expliquerait donc la forte perte de mobilité que nous constatons dans nos couches oxydées.

*Nota* : la cristallisation génère souvent des surfaces rugueuses, voire des vides près de la surface sur une fraction de l'épaisseur des couches. Y.S. Jung [47] y voit l'une des causes de dégradation de la mobilité au recuit. Mais ce phénomène nous semble limité pour les recuits en température de nos couches optimisées, avec des épaisseurs  $d_{\text{ito}} \leq 200 \text{ nm}$ . D'ailleurs, le film ITO 47 a conservé, après recuit, sa surface parfaitement lisse au MEB [11]. Et la rugosité

ne peut pas expliquer la différence de mobilité constatée entre nos couches recuites sous *forming gas* et sous air.

Après recuit par laser, l'apparition de fissures ôte malheureusement toute signification à des mesures de  $n$  ou  $\mu_H$  par la méthode de van der Pauw (§ III.1.3.4). Nous pourrions toutefois obtenir une partie de l'information électrique à partir de la valeur de  $E_{g-op}$  au paragraphe suivant. Notons que D.R. Cairns *et al.* [40] ont modélisé l'augmentation de résistance électrique de couches d'ITO déposées sur plastique en fonction des fissures induites par l'élongation du substrat, en les assimilant à des réseaux de résistances discrètes.

### 3.5 Evolution des propriétés optiques

#### 3.5.1 Effet Burstein-Moss

Il nous faut tout d'abord revenir sur un point théorique qui permet de relier l'évolution de la largeur optique de la bande interdite  $E_{g-op}$  à la concentration de porteurs  $n$  dans la couche.

L'effet Burstein-Moss [48] est souvent invoqué dans la littérature sur ITO [49-58] : l'ITO est un semiconducteur "à *gap* direct" (figure V-8); pour passer dans la bande de conduction sous l'effet des photons UV, les électrons de valence doivent recevoir une énergie plus élevée quand le bas de la bande de conduction est déjà partiellement rempli. L'exploitation des spectres d'absorption UV (§ II.1.5) ne fournit donc qu'une valeur "optique"  $E_{g-op}$  de la largeur de bande interdite de l'ITO, plus élevée que sa valeur intrinsèque  $E_g$  (lorsque la bande de conduction est vide).

En physique des semi-conducteurs [59,60], en remarquant que les électrons qui participent à la conduction électrique sont proches du niveau de Fermi ( $E_{g-op} \approx E_F$ ), et en supposant parabolique le fond de la bande de conduction (figure V-8), on démontre la formule suivante :

$$E_{g-op} - E_g = (\hbar^2/2m^*)(3\pi^2n)^{2/3} \quad (4)$$

où  $m^*$  est la "masse effective" de l'électron.

I. Hamberg et C.G. Granqvist [61,62] fournissent une analyse plus détaillée pour ITO, qui prend en compte les effets antagonistes de rétrécissement de  $E_g$  intrinsèque dus à la diffusion des électrons par les impuretés ionisées, par les autres électrons, ... analyse récemment raffinée par A. Walsh *et al.* [63]. Toutefois, l'effet Burstein-Moss reste prépondérant, et le décalage reste proportionnel à  $n^{2/3}$ .

En extrapolant à  $n = 0$ , à l'aide de la relation (4), les valeurs de  $E_{g-op}$  relevées sur nos couches brutes de dépôt et riches en oxygène, nous obtenons (toutes corrections faites, cf. § II.1.5)  $E_g = 3,60$  eV, valeur cohérente avec les 3,5 à 3,7 eV relevés dans la littérature.

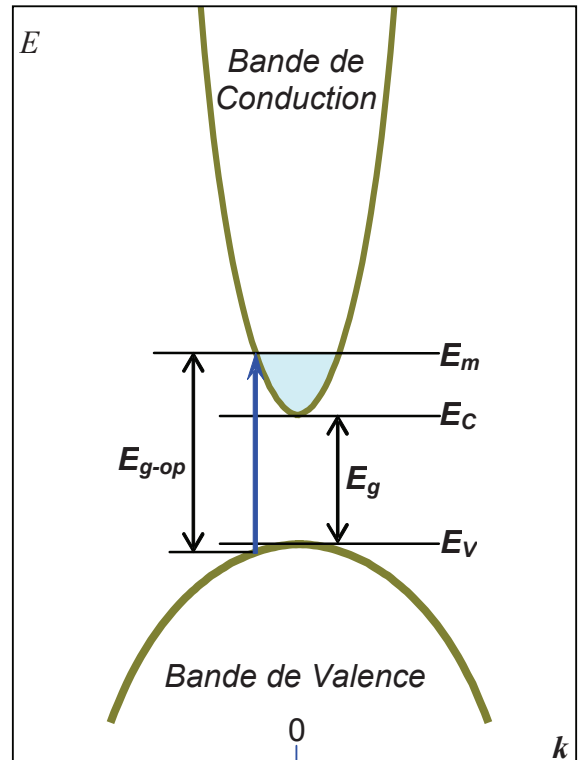


figure V-8 : Diagramme énergie - vecteur d'onde d'après E. Burstein [48]. Lors d'une transition l'électron ne peut remplir que le plus bas niveau non occupé  $E_m$

Hamberg et Granqvist [61] indiquent la valeur  $E_g = 3,75$  eV pour la largeur intrinsèque de bande interdite de l' $\text{In}_2\text{O}_3$  pur.

### 3.5.2 Recuit en température

Nous avons déjà discuté au § II.2 l'évolution des spectres de transmission IR en fonction des paramètres électriques  $n$  et  $\mu_H$ , en nous appuyant sur la théorie de Drude. La figure II-20 présente les exemples d'une couche optimisée brute ITO 82, et d'une couche optimisée recuite à haute température sous *forming gas* ITO 47.

En UV, malgré une légère dispersion, due principalement à l'imprécision des mesures (cf. § II.1.5), les différents recuits pratiqués ont conduit à un glissement de  $E_{g\text{-op}}$  vers les fortes énergies de l'ordre de 0,3 eV (tableau V-1). Avec  $E_g = 3,6$  eV et les valeurs moyennes de  $n$  et de  $E_{g\text{-op}}$  obtenues après l'ensemble des recuits (tableau V-1), la relation (4) donne  $m^* \approx 0,4 m_e$  ( $m_e$  masse de l'électron), comparable à la valeur  $m^* = 0,35 m_e$  souvent citée [62] ( $m^* = 0,24$  à  $0,43 m_e$  [63,64]).

### 3.5.3 Recuit par laser

La figure V-9 présente les spectres de transmission en UV de la couche optimisée ITO 244 avant et après recuit par laser, à  $87 \text{ mJ.cm}^{-2}$  maximum ou à  $92 \text{ mJ.cm}^{-2}$  maximum, comparés au spectre d'ITO 47 ayant reçu un recuit "standard". Les valeurs indiquées montrent que le second recuit à  $92 \text{ mJ.cm}^{-2}$  a provoqué un glissement de  $E_{g\text{-op}}$  comparable à celui obtenu par recuit standard. Malgré la fissuration de la couche, la relation (4) nous permet de conclure que la concentration de porteurs  $n$  obtenue était également comparable.

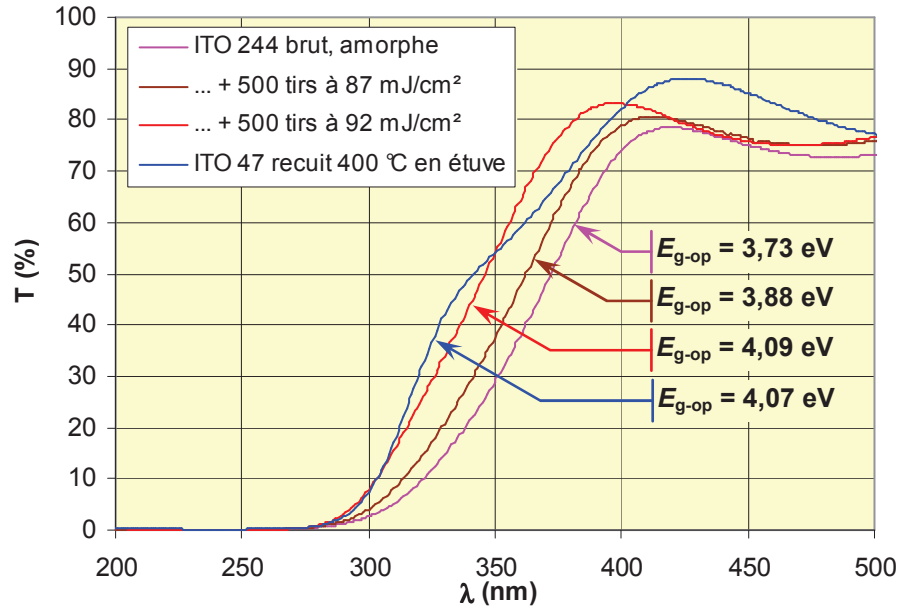


figure V-9 : spectres de transmission d'ITO 244 brut et après les tirs laser à 308 nm, comparés au spectre d'ITO 47 recuit à 400 °C

Comme nous l'avons déjà indiqué au § IV.3.1, les tirs laser ont été cumulés à basse fréquence, de manière à permettre le refroidissement de la couche entre deux tirs. La température atteinte ne dépend alors que de la fluence de chaque tir. Ceci explique probablement pourquoi (comme dans l'exemple figure V-9) la qualité du recuit nous est apparue beaucoup plus sensible à la fluence, qu'au nombre de tirs cumulés à fluence constante.

## **4 Résumé et conclusion**

### **4.1 Recuit en température**

La température augmente la mobilité des atomes au sein de nos couches d'ITO optimisées, en particulier celle de l'oxygène. Le recuit des couches débute (110 – 130 °C) par une relaxation des contraintes intrinsèques de dépôt, qui s'accompagne d'une légère amélioration de la mobilité de Hall  $\mu_H$  des porteurs.

Si le recuit est pratiqué à l'air, la reprise d'oxygène dans la couche diminue rapidement la concentration de porteurs  $n$ , même à température relativement faible (130 °C).

La cristallisation n'atteint une vitesse réellement utilisable qu'à partir de 150 °C, environ. Elle permet alors l'activation des atomes d'étain donneurs et augmente  $n$ . En conséquence, suivant l'effet Burstein-Moss, la largeur optique  $E_{g-op}$  de la bande interdite de l'ITO se déplace d'environ 0,3 eV vers les hautes énergies.

La cristallisation de nos couches révèle en outre des orientations préférentielles suivant les plans (400) et (211), qui constituent une empreinte des conditions de pulvérisation cathodique.

Au recuit en atmosphère réductrice, la mobilité  $\mu_H$  des porteurs diminue légèrement suite à la création des joints de grains par la cristallisation, ce qui compense en partie l'effet de l'augmentation de  $n$  sur la résistivité. Mais à l'air, cette diminution de  $\mu_H$  est beaucoup plus importante. Pour l'expliquer, nous avons formulé l'hypothèse d'une ségrégation aux joints de grain du  $\text{SnO}_2$  excédentaire dans la couche, en nous appuyant sur la littérature.

### **4.2 Recuit par laser UV**

Le recuit par laser à 308 nm fonctionne par élévation de la température de la couche, il est très sensible à la fluence. Du point de vue structural, ses résultats sont identiques à ceux du recuit en température, avec les mêmes orientations préférentielles.

Caractérisée grâce à l'effet Burstein-Moss et au décalage de  $E_{g-op}$ , l'augmentation de  $n$  est au moins aussi importante que celle obtenue par recuit en température.

Toutefois, le faïençage, inévitable dans nos conditions de travail, ne permet pas de caractériser  $\mu_H$ . C'est doublement regrettable car :

- ce faïençage rend le recuit par laser impropre à de nombreuses applications,
- il était permis d'espérer que la courte durée des tirs lasers limite la diffusion de l'oxygène, et donc les dégradations correspondantes de  $n$  et  $\mu_H$  sous air.

Le recuit par laser UV de l'ITO amorphe est rarement évoqué dans la littérature [36,38,39,65,66]. Notons que la différence de vitesse de gravure chimique entre ITO recuit et amorphe (*cf. figure IV-34*) a été exploitée pour créer des motifs par irradiation laser sélective des zones à conserver [66].

Cependant, en considérant d'autres travaux publiés, la question du faïençage reste ouverte :

- grâce à l'inversion du sens de la dilatation thermique différentielle, le faïençage pourrait se trouver supprimé en déposant l'ITO sur un substrat en matière plastique

(Y.H. Son *et al.* [39]). D'autant que l'utilisation d'un substrat fragile thermiquement est la principale application visée pour le recuit par laser UV.

- les résultats de H. Hosono *et al.* à 248 nm et à très faible fluence [36] pourraient remettre en cause le bien-fondé de notre choix initial de travailler à 308 nm.



## **Bibliographie du chapitre V**

- <sup>1</sup> C. Guillen and J. Herrero, *Structure, optical, and electrical properties of indium tin oxide thin films prepared by sputtering at room temperature and annealed in air or nitrogen*, J. Appl. Phys., **101**, 7, (2007), 073514, 7 p.
- <sup>2</sup> D.C. Paine, T. Whitson, D. Janiac, R. Beresford, C. Ow Yang and B. Lewis, *A study of low temperature crystallisation of amorphous thin film indium-tin-oxide*, J. Appl. Phys., **85**, 12, (1999), pp. 8445-8450.
- <sup>3</sup> Y. Shigesato and D.C. Paine, *Study of the effect of Sn doping on the electronic transport properties of thin film indium oxide*, Appl. Phys. Lett., **62**, 11, (1993), pp. 1268-1272.
- <sup>4</sup> M. Quaas, H. Steffen, R. Hippler and H. Wulff, *Influence of microstructure on oxygen diffusion in plasma-deposited In/Sn films*, Thin Solid Films, **420-421**, (2002), pp. 306-311.
- <sup>5</sup> H. Wulff, M. Quaas, H. Steffen and R. Hippler, *In situ studies of diffusion and crystal growth in plasma deposited thin ITO films*, Thin Solid Films, **377-378**, 1, (2000), pp. 418-424.
- <sup>6</sup> M. Avrami, *Kinetics of phase change II, transformation-time relations for random distribution of nuclei*, J. Chem. Phys., **8**, (1940), pp. 212-224.
- <sup>7</sup> K. Yukihiro and K. Shogo, *Method of manufacturing substrate having transparent conductive film, substrate having transparent conductive film manufactured using the method, and touch panel using the substrate*, Brevet US 2002034836, (2002), (Nippon Sheet Glass Co Ltd).
- <sup>8</sup> M. Ando, E. Nishimura, K.-I. Onisawa and T. Minemura, *Effect of microstructures on nanocrystallite nucleation and growth in hydrogenated amorphous indium-tin-oxide films*, J. Appl. Phys., **93**, 2, (2003), pp. 1032-1038.
- <sup>9</sup> C.J. Huang and W.C. Shih, *Influence of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> ambient annealing of indium-tin oxide film on plastic substrate for organic light-emitting diode*, J. Electronic Materials, **32**, 10, (2003), p. L9.
- <sup>10</sup> Y. Hu, X. Diao, C. Wang, W. Hao and T. Wang, *Effects of heat treatment on properties of ITO films prepared by rf magnetron sputtering*, Vacuum, **75**, 2, (2004), pp. 183-188.
- <sup>11</sup> S. Vigneron, *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain par pulvérisation cathodique à température ambiante*, Thèse de l'Université de Rennes 1, (2005).
- <sup>12</sup> N. Outaleb, J. Pinel, M. Drissi, and O. Bonnaud, *Microwave planar antenna with RF-sputtered indium tin oxide films*, Microwave and Optical Technology Letters, **24**, 1, (2000), pp. 3-7.
- <sup>13</sup> N. Outaleb, *Etude et réalisations technologiques de lignes microruban en silicium polycristalin et en oxyde d'indium dopé à l'étain et d'antennes planaires transparentes*, Thèse de l'Université de Rennes 1, (1999).
- <sup>14</sup> Joint Committee on Powder Diffraction Standards, fiche n° 00-06-0416 : In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania).
- <sup>15</sup> Joint Committee on Powder Diffraction Standards, fiche n° 01-089-4596 : ITO à 6 % at. Sn (International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania), d'après : N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, J. Jové and T. Roisnel, *Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and In<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>12</sub>*, J. Solid State Chem., **135**, (1998), pp. 140-148.
- <sup>16</sup> H. Windischmann, *An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering*, J. Appl. Phys., **62**, 5, (1987), pp. 1800-1807.
- <sup>17</sup> P.F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reilly and Z.G. Li, *Low-stress indium-tin-oxide thin films rf magnetron sputtered on polyester substrates*, Appl. Phys. Lett., **81**, 10, (2002), pp. 1800-1802.
- <sup>18</sup> A. Richardt et A.-M. Durand, *Le vide, les couches minces, les couches dures*, ed. In Fine, Paris, (1994), ch. B-V.
- <sup>19</sup> S.K. Choi and J.I. Lee, *Effect of film density on electrical properties of indium tin oxide films deposited by dc magnetron sputtering*, J. Vac. Sci. Technol. A, **19**, 5, (2001), pp. 2043-2047.
- <sup>20</sup> P.S. Prevey, *Current applications of X-ray diffraction residual stress measurement*, in : *Developments in materials characterisation technologies*, G. Van der Voort & J. Friel, ASM International, Materials Park, OH, (1996), pp. 103-110.
- <sup>21</sup> B. Khong, M. Legros, P. Tounsi, Ph. Dupuy, X. Chauffleur, C. Levade, G. Vanderschaeve and E. Scheid, *Characterisation and modelling of ageing failures on power MOSFET devices*, Microelectronics Reliability, **47**, (2007), pp. 1735-1740.
- <sup>22</sup> D.G. Neerincx and T.J. Vink, *Depth profiling of thin ITO films by grazing incidence X-ray diffraction*, Thin Solid Films, **278**, 1-2, (1996), pp.12-17.
- <sup>23</sup> J.-L. Fanchon, *Guide de mécanique, sciences et technologies industrielles*, Nathan, Paris, (1996), ch. 32.
- <sup>24</sup> L.-J. Meng, A. Maçarico and R. Martins, *Study of annealed indium tin oxide films prepared by rf reactive sputtering*, Vacuum, **46**, 7, (1995), pp. 673-680.

- <sup>25</sup> P. Thilakan and J. Kumar, *Studies on the preferred orientation changes and its influenced properties on ITO thin films*, Vacuum, **48**, 5, (1997), pp. 463-466.
- <sup>26</sup> Z. Qiao, R. Latz and D. Mergel, *Thickness dependence of  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$  film growth*, Thin Solid Films, **466**, 1-2, (2004), pp. 250-258.
- <sup>27</sup> L.-J. Meng and M.P. dos Santos, *Properties of indium tin oxide films prepared by rf reactive magnetron sputtering at different substrate temperature*, Thin Solid Films, **322**, 1-2, (1998), pp. 56-62.
- <sup>28</sup> E. Terzini, P. Thilakan and C. Minarini, *Properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering at elevated substrate temperature*, Materials Science and Engineering B, **77**, (2000), pp. 110-114.
- <sup>29</sup> M. Kamei, Y. Shigesato and S. Takaki, *Origin of characteristic grain-subgrain structure of tin-doped indium oxide films*, Thin Solid Films, **259**, 1, (1995), pp. 38-45.
- <sup>30</sup> B. Chapman, *Glow discharge processes, sputtering and plasma etching*, J. Wiley & Sons, New York, (1980), ch. 6.
- <sup>31</sup> V.G. Karpov, *Nucleation in disordered media*, Physical Review B, **50**, 13, (1994), pp. 9124-9127.
- <sup>32</sup> A.B. Pevtsov, V.Yu. Davydov, N.A. Feoktistov and V.G. Karpov, *Nanoscale-crystallite nucleation and growth in amorphous solids*, Phys. Rev. B, **52**, 2, (1995), pp. 955-966.
- <sup>33</sup> T.J. Vink, W. Walrave, J.L.C. Daams, P.C. Baarslag and J.E.A.M. van den Meerakker, *On the homogeneity of sputter-deposited ITO films, Part I Stress and microstructure*, Thin Solid Films, **266**, 2, (1995), pp. 145-151.
- <sup>34</sup> J.-O. Park, J.-H. Lee, J.-J. Kim and S.-H. Cho, *Observation of crystallization behaviour in ITO films prepared by RF-magnetron sputtering with and without external heating*, Materials Science Forum, **449-452**, (2004), pp. 481-484.
- <sup>35</sup> H. Morikawa, H. Sumi and M. Kohyama, *Crystal growth of ITO films prepared by DC magnetron sputtering on C film*, Thin Solid Films, **281-282**, 1-2, (1996), pp. 202-205.
- <sup>36</sup> H. Hosono, M. Kurita and H. Kawazoe, *Excimer laser crystallisation of amorphous indium-tin oxide thin films and application to fabrication of Bragg gratings*, Thin Solid Films, **351**, 1-2, (1999), pp. 137-140.
- <sup>37</sup> O. Baldus and R. Waser, *Laser crystallisation studies of barium strontium titanate thin films*, Journal of the European Ceramic Society, **24**, (2004), pp. 3013-3020.
- <sup>38</sup> W. Chung, M.O. Thompson, P. Wickboldt, D. Toet and P.G. Carey, *Room temperature indium tin oxide by XeCl laser annealing for flexible display*, Thin Solid Films, **460**, 1-2, (2004), pp. 291-294.
- <sup>39</sup> Y.H. Son, J.H. Lee and H.J. Kim, *Excimer laser crystallisation of a-ITO film deposited on plastics*, Journal of the Korean Physical Society, **42**, 6, (2003), pp. 814-816.
- <sup>40</sup> D.R. Cairns, R.P. Witte II, D.K. Sparacin, S.M. Sachsman, D.C. Paine, G.P. Crawford and R.R. Newton, *Strain-dependent electrical resistance of tin-doped indium oxide on polymer substrates*, Appl. Phys. Lett., **76**, 11, (2000), pp. 1425-1427.
- <sup>41</sup> H. Morikawa and M. Fujita, *Crystallization and decrease in resistivity on heat treatment of amorphous indium tin oxide thin film prepared by d.c. magnetron sputtering*, Thin Solid Films, **339**, 1-2, (1999), pp. 309-313.
- <sup>42</sup> N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, J. Jové and T. Roisnel, *Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$* , Journal of Solid State Chemistry, **135**, 1, (1998), pp. 140-148.
- <sup>43</sup> G. Frank and H. Köstlin, *Electrical properties and defect model of tin-doped indium oxide layers*, Appl. Phys. A, **27**, 4, (1982), pp. 197-206.
- <sup>44</sup> D. Mergel, W. Stass, G. Ehl and D. Barthel, *Oxygen incorporation in thin films of  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$  prepared by radio frequency sputtering*, J. Appl. Phys., **88**, 5, (2000), pp. 2437-2442.
- <sup>45</sup> Y. Shigesato and D.C. Paine, *A microstructural study of low resistivity tin-doped indium oxide prepared by d.c. magnetron sputtering*, Thin Solid Films, **238**, 1, (1994), pp. 44-50.
- <sup>46</sup> M. Higuchi, S. Uekusa, R. Nakano and K. Yokogawa, *Micrograin structure influence on electrical characteristics of sputtered indium tin oxide films*, J. Appl. Phys., **74**, 11, (1993), pp. 6710-6713.
- <sup>47</sup> Y.S. Jung, *A spectroscopic ellipsometry study on the variation of the optical constants of tin-doped indium oxide thin film during crystallization*, Solid State Communications, **129**, (2004), pp. 491-495.
- <sup>48</sup> E. Burstein, *Anomalous optical absorption limit in InSb*, Phys. Rev., **93**, (1954), pp. 632-633.
- <sup>49</sup> V. Teixeira, H.N. Cui, L.J. Meng, E. Fortunato and R. Martins, *Amorphous ITO thin films prepared by DC sputtering for electrochromic applications*, Thin Solid Films, **420-421**, (2002), pp. 70-75.
- <sup>50</sup> Ch. Gi Choi, K. No, W.-Jae Lee, Ho-Gi Kim, S. Ok Jung, W. Jong Lee, W. S. Kim, Se J. Kim and Ch. Yoon, *Effects of oxygen partial pressure on the microstructure and electrical properties of indium tin oxide film prepared by d.c. magnetron sputtering*, Thin Solid Films, **258**, 1-2, (1995), pp. 274-278.
- <sup>51</sup> K. Zhang, F. Zhu, C.H.A. Huan and A.T.S. Wee, *Effect of hydrogen partial pressure on optoelectronic properties of indium tin oxide thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering*, J. Appl. Phys., **86**, 2, (1999), pp. 974-980.
- <sup>52</sup> H. Kim and C.M. Gilmore, *Electrical, optical and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices*, J. Appl. Phys., **86**, 11, (1999), pp. 6451-6461.

- 
- <sup>53</sup> W.F. Wu, B.-S. Chiou and S.-T. Hsieh, *Effect of sputtering power on the structural and optical properties of RF magnetron sputtered ITO films*, Semicond. Sci. Technol., **9**, (1994), pp. 1242-1249.
- <sup>54</sup> K. Zhang, F. Zhu, C.H.A. Huan and A.T.S. Wee, *Indium tin oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering method at a low processing temperature*, Thin Solid Films, **376**, 1-2, (2000), pp. 255-263.
- <sup>55</sup> M. Bender, W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberger, B. Ocker and J. Stollenwerk, *Dependence of oxygen flow on optical and electrical properties of DC-magnetron sputtered ITO films*, Thin Solid Films, **326**, 1-2, (1998), pp. 72-77.
- <sup>56</sup> C.V.R. Kumar and A. Mansingh, *Effect of target-substrate distance on the growth and properties of rf-sputtered indium tin oxide films*, J. Appl. Phys., **65**, 3, (1989), pp. 1270-1280.
- <sup>57</sup> J.E.A.M. van den Meerakker, E.A. Meulenkaamp and M. Scholten, *(Photo)electrochemical characterisation of tin-doped indium oxide*, J. Appl. Phys., **74**, 5, (1993), pp. 3282-3288.
- <sup>58</sup> D. Bloom, C.G. Li, K. Zhang, A.R. Forouhi and I. Bloomer, *Rapid and accurate determination of transparency, conductivity, etchability, patternability, and manufacturability of ITO films*, Proceedings of SPIE **3275**, San Jose Calif., 29-30 January, (1998), pp. 152-162.
- <sup>59</sup> Cours de DEA de M. le Pr. G. Jézéquel, Rennes I, (1999).
- <sup>60</sup> Voir par ex.: C. Kittel, *Introduction à la Physique de l'état solide*, Dunod, Paris, 3<sup>ème</sup> ed., (1972), ch. 7 et ch. 10.
- <sup>61</sup> I. Hamberg, C.G. Granqvist, K.-F. Berggren, B.E. Sernelius and L. Engström, *Band-gap widening in heavily Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Phys. Rev. B, **30**, 6, (1984), pp. 3240-3249.
- <sup>62</sup> I. Hamberg and C.G. Granqvist, *Evaporated Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films : basic optical properties and applications to energy-efficient windows*, J. Appl. Phys., **60**, 11, (1986), pp. R123-R159.
- <sup>63</sup> A. Walsh, J.L.F. Da Silva and S.-H. Wei, *Origins of band-gap renormalisation in degenerately doped semiconductors*, Phys. Rev. B, **78**, 075211, (2008), 5 p.
- <sup>64</sup> Y. Ohhata, F. Shinoki and S. Yoshida, *Optical properties of r.f. reactive sputtered tin-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films*, Thin Solid Films, **59**, 2, (1979), pp. 255-261.
- <sup>65</sup> H. Imai, A. Tominaga and H. Hirashima, *Ultra-violet-reduction and crystallisation of indium oxide films*, J. Appl. Phys., **85**, 1, (1999), pp. 203-207.
- <sup>66</sup> C.-Y. Peng and I.-C. Hsieh, *Method of patterning an ITO layer*, Brevet US 006448158 B2, 10/09, (2002), (Hannstar Display Corp.).



## Chapitre VI

### Traitements sous UV à très faible fluence : réactions de surface

#### Table des matières du chapitre VI

1 Matériel et conditions opératoires .....	159
1.1 Lampe à vapeur de mercure et filtres .....	159
1.2 Mesures électriques .....	160
1.3 Stockage intermédiaire .....	161
1.4 Choix des échantillons d'ITO .....	161
2 Expériences de photoconduction .....	161
2.1 Protocole de test .....	161
2.2 Théorie sommaire de la photoconductivité de l'ITO .....	162
2.3 Synthèse des mesures de photoconduction .....	163
2.4 Commentaires et premières analyses .....	163
3 Modification des propriétés optiques par exposition aux UV .....	165
4 Désorption sous UV .....	167
4.1 Protocole de test général .....	167
4.2 Cyclages UV / reprise .....	167
4.3 Désorption sous UV .....	168
4.3.1 Mise en évidence et nature des désorptions .....	168
4.3.2 Variation de la densité surfacique de porteurs .....	168
4.3.3 Expériences de désorption en fonction de la longueur d'onde .....	169
5 Interprétation et discussion .....	170
5.1 ITO capteur de gaz .....	170
5.1.1 Fixation et libération de l'oxygène .....	171
5.1.2 Fixation et libération de la vapeur d'eau .....	172
5.1.3 Seuil de désorption et largeur de bande interdite .....	174
5.2 Immunité des couches d'ITO optimisées .....	174
5.3 Evènements singuliers .....	176
5.4 Tableau récapitulatif .....	177
5.5 Couches recuites .....	177
6 Greffage moléculaire sur ITO .....	178
7 Activité photocatalytique .....	179
8 Conclusion .....	179
Bibliographie du chapitre VI .....	181





Nous aborderons dans ce chapitre une étude de l'action, sur nos couches d'ITO, de très faibles doses de rayonnement UV. C'est-à-dire des doses qui ne causent aucune dégradation ou modification permanente des caractéristiques physico-chimiques des couches.

Contrairement au chapitre précédent, nous nous intéresserons non seulement à l'ITO optimisé, mais aussi aux couches plus riches et moins riches en oxygène. Nous essaierons de comprendre les raisons de l'instabilité des couches non optimisées. Bien que les mesures de Van der Pauw et de Hall se fassent largement à l'abri de la lumière du fait du montage, le manque de stabilité en stockage des caractéristiques électriques de ces dernières couches nous a amenés à nous interroger sur les actions de l'atmosphère ambiante et de la lumière entre les mesures.

## 1 Matériel et conditions opératoires

### 1.1 Lampe à vapeur de mercure et filtres

Comme nous l'avons montré au *chapitre IV* (tableau IV-4), il faut tirer au laser sur nos couches à une fluence supérieure à  $50 \text{ mJ.cm}^{-2}$  pour constater les premiers effets permanents des rayonnements UV. Aux très faibles fluences proches de ce seuil, l'utilisation d'un laser n'est plus nécessaire. Bien qu'avec des temps d'exposition plus longs, une simple lampe à vapeur de mercure délivre des doses d'UV équivalentes. En outre, la large gamme spectrale d'une telle lampe permet d'explorer différentes longueurs d'ondes UV.

Nous avons donc utilisé comme source soit notre laser à excimères KrF (248 nm) à la fluence de  $\approx 50 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , soit une machine d'alignement de masques Karl Süss MJB3 [1] équipée d'une lampe à vapeur de mercure haute pression à arc court : Osram HBO 350W/S (*figure VI-1*). La *figure VI-2* présente un spectre d'émission typique de ces lampes [2], constitué de raies et d'un fond continu relativement faible (entre environ 280 nm et 590 nm). Le faisceau UV, grossièrement collimaté, est réfléchi vers l'échantillon par un "miroir froid". L'intensité du faisceau au niveau de l'échantillon a été caractérisée à l'aide d'un radiomètre [3], par lecture de la puissance reçue intégrée dans une bande 355 – 375 nm (après convolution avec la courbe de réponse de la cellule). En  $\frac{1}{2}$  h d'insolation, à la puissance "mesurée" d'environ  $18 \text{ mW.cm}^{-2}$ , la lampe délivre  $32 \text{ J.cm}^{-2}$  pour

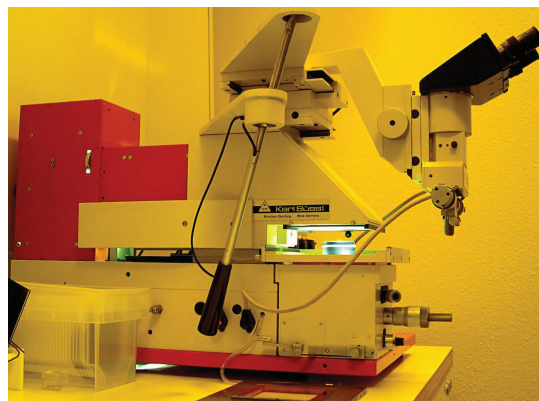


figure VI-1a : machine d'alignement de masques MJB3 et filtre interférentiel

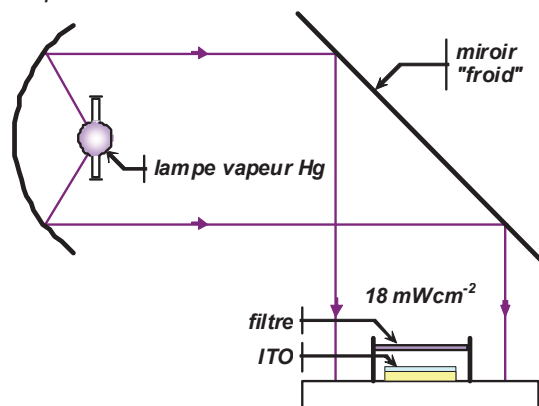
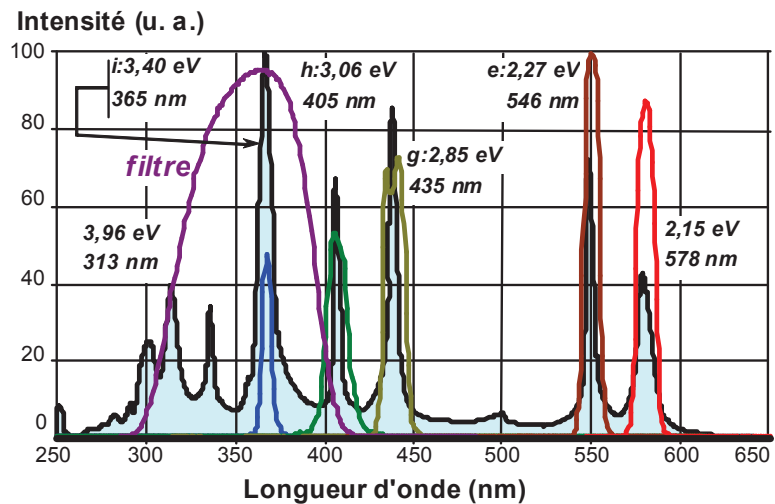


figure VI-1b : schéma simplifié du système d'insolation de la MJB3, positions de l'échantillon et du filtre

la raie *i*, et environ 5 fois plus dans l'ensemble du spectre. En regard, 1000 tirs laser délivrent en tout  $50 \text{ J.cm}^{-2}$ .

Un jeu de 5 filtres interférentiels ("Phywe" à 366, 405, 436, 546, et 578 nm) et un filtre à plus large bande (300 – 400 nm) ont permis, en tant que besoin, d'isoler les raies ou des groupes de raies du mercure. Sur la *figure VI-2*, les courbes de transmission de ces filtres ont été superposées au spectre de la lampe à vapeur de mercure.

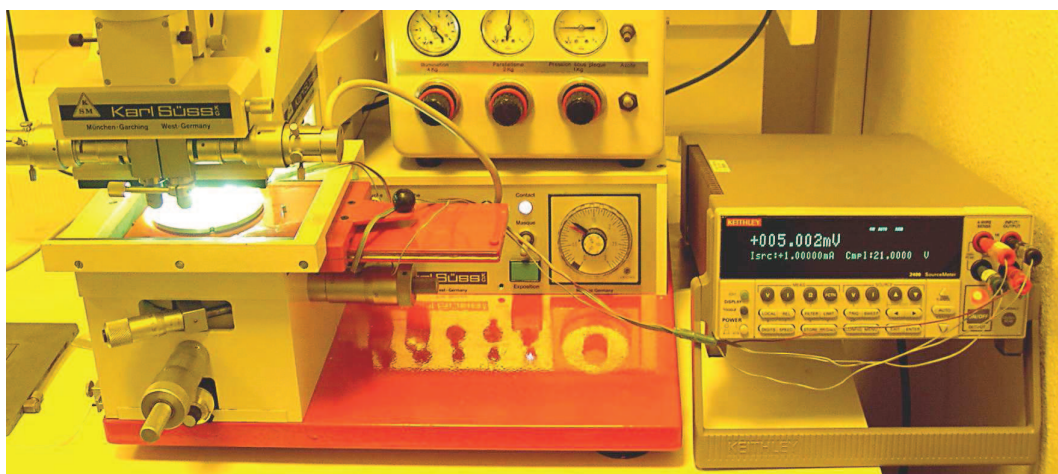


*figure VI-2 : spectre d'émission typique d'une lampe à vapeur de mercure haute pression; principales raies (trait noir, remplissage cyan), et courbes de transmission des filtres utilisés (traits de couleur)*

## 1.2 Mesures électriques

Les mesures de Van der Pauw et de Hall ont été présentées au *chapitre III*. Le même multimètre Keithley 2400 a été utilisé pour les mesures de photoconduction sous UV (*figure VI-3*), en mode mesure de résistances à 4 fils, et en intensité imposée.

Le banc de mesure Van der Pauw/effet Hall standard a été utilisé également. Dans le souci de ne pas faire évoluer les couches, les courants n'ont été appliqués que quelques



*figure VI-3 : dispositif de mesure pour photoconduction*

secondes, le temps de lire les tensions. Elles ont été ajustées par décade pour que les tensions lues restent stables, de l'ordre de quelques mV. Ces faibles tensions et faibles intensités conduisent à des dissipations dans les couches de l'ordre du nW à quelques  $\mu\text{W}$  au maximum. En outre, elles minimisent les éventuels problèmes de qualité ohmique des contacts. A l'usage, ces conditions ont permis une reproductibilité généralement meilleure que 1 %. En outre, ces conditions de mesures ont été conservées dans une série de mesures avant/après exposition aux UV.

### 1.3 Stockage intermédiaire

Généralement, nos couches d'ITO sont stockées à l'ambiante avec la seule protection d'une boîte en polystyrène. La température et l'hygrométrie du laboratoire peuvent varier assez largement, respectivement de 16 à 28 °C, et de 30 à 60 % HR (typiquement 40 %). Si la température n'a qu'un effet limité sur la conductivité des couches (*cf. annexe AI-1*), nous montrerons que ce n'est pas le cas de l'humidité, ni de la présence éventuelle de rayonnement UV (lumière naturelle, néons). Nous avons donc été amenés à modifier les conditions de stockage entre les mesures de Van der Pauw qui concernent le présent chapitre (cependant, le même poste à l'ambiante a été conservé pour les mesures elles-mêmes, de durées relativement courtes).

La salle de photolithographie (salle "jaune") a permis des stockages à l'abri des UV et a atténué légèrement les variations climatiques (intensité d'UV non mesurable au radiomètre [3], le couvercle en polystyrène fournissait un filtre supplémentaire). Une étuve située dans cette salle a permis des stockages en température.

L'enceinte d'un bâti de dépôt [4] a été utilisée pour des stockages sous vide, enceinte mise également à l'abri des UV par emballage d'un papier d'aluminium. Un pompage turbo-moléculaire y assure un vide de base d'environ  $5.10^{-7}$  mbar. Une arrivée de gaz supplémentaire a été ménagée sur ce bâti permettant d'y introduire de l'azote saturé d'eau par barbotage.

### 1.4 Choix des échantillons d'ITO

Les valeurs de résistance par carré  $R_s$  (ou de conductance par caré  $G_s$ ) en fonction du taux d'oxygène introduit dans le gaz du procédé de dépôt (*figure III-4*) permettent de distinguer trois types de couches, dont les caractéristiques ont été présentées dans le *tableau III-4*. Pour cette étude, nous avons sélectionné des échantillons d'ITO caractéristiques de ces trois types, et des échantillons recuits :

- les couche "pauvres en oxygène" ont été déposées avec environ 0,03 % de  $O_2$ ,
- les couches "optimisées", obtenues avec 0,51 % de  $O_2$ ,
- les couches "riches en oxygène", avec environ 0,13 % à 0,15 % ,
- les couches "recuites" étaient des couches optimisées, avant le recuit *ex-situ*.

## 2 Expériences de photoconduction

### 2.1 Protocole de test

- Juste après une caractérisation complète par Van der Pauw (VdP) et effet Hall (§ III.1.3), l'échantillon est posé sur le porte substrat de la MJB3, en salle jaune. On reprend alors une des 8 mesures VdP, avec la même intensité  $I_{test}$  imposée (*tableau VI-1*). La tension  $U$  (normalement proche de la valeur précédente) est suivie pendant 30 s. On vérifie que la lecture est stable (mesure

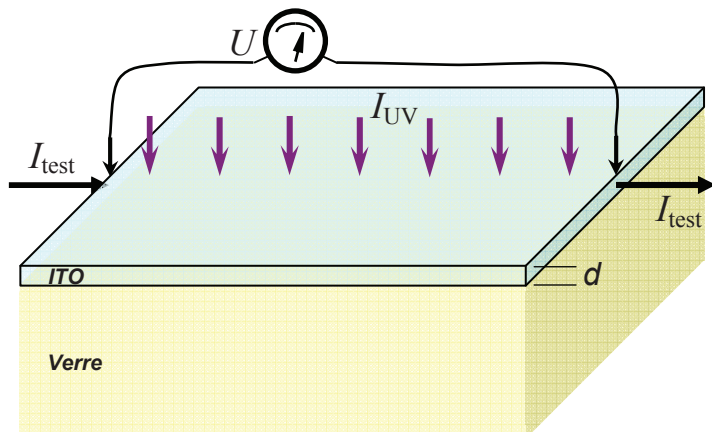


figure VI-4 : expériences de photoconduction

toutes les 5 s).

- Sans couper l'intensité de test, l'insolation aux UV est déclenchée (figures VI-3 et VI-4). La tension  $U$  est mesurée toutes les 5 s au début, puis les mesures sont espacées de 10 s, 30 s, 1 mn, quand l'évolution de  $U$  se ralentit.
- Après  $\frac{1}{2}$  h, ou 1 h sur les échantillons les plus évolutifs, le faisceau UV est obturé en agissant sur la commande du minuteur de la machine. Ensuite, les lectures de tension sont réalisées toutes les 10 s, puis toutes les minutes.
- L'intensité  $I_{\text{test}}$  est coupée au bout de 15 mn de reprise après l'arrêt des UV (sur quelques échantillons, il a été vérifié qu'une interruption d'une ou deux minutes du courant n'introduisait pas de discontinuité dans la courbe  $U = f(t)$ ).
- L'échantillon est alors soumis à une nouvelle caractérisation complète par Van der Pauw et effet Hall sur le poste de mesure standard. Un délai de l'ordre d'une dizaine de minutes est nécessaire pour le changement de poste, la mesure elle-même durant environ 20 mn.

*Nota* : l'intensité imposée  $I_{\text{test}}$  est celle qui assure une lecture  $U$  fiable de quelques mV dans les mesures de VdP. En travaillant en intensité de courant constante, une forte baisse éventuelle de la résistance par carré  $R_s$  (par exemple : figure VI-6b) ne risque pas de détériorer la couche par effet Joule.

## 2.2 Théorie sommaire de la photoconductivité de l'ITO

Les porteurs de charge de l'ITO sont introduits dans la Bande de Conduction par des lacunes en oxygène et/ou par dopage d'atomes d'étain (en substitution quand l'ITO est cristallin). A l'obscurité, il n'y a donc aucun trou dans la Bande de Valence (sauf quelques rares trous dus à l'équilibre thermodynamique à température ambiante). L'absorption d'un rayonnement UV permet aux électrons de la B.V. de franchir la bande interdite, et de venir augmenter la concentration  $n$  de porteurs dans la B.C., cette fois en laissant une concentration  $n_p$  de trous dans la B.V. La conductivité  $\sigma$  de la couche augmente, car, en supposant constante la mobilité  $\mu_e$  (cf. § II-2.2) des électrons, et faible la mobilité  $\mu_p$  des trous [5], nous avons :

$$\sigma = (n_0 + n_p) \mu_e e + n_p \mu_p e \approx (n_0 + n_p) \mu_e e \quad (1)$$

La conductance par carré  $G_s$  (cf. § III.1.2.2) de la couche (d'épaisseur  $d$ ) augmente de même, car (avec  $\mu_e = \mu_H$ , cf. § III-1.3.3) :

$$G_s = \sigma d \approx (n_0 + n_p) \mu_H e d \quad (2)$$

Cependant, sous un éclaircissement continu, l'augmentation de la conductivité n'est pas infinie car il existe des mécanismes de recombinaison entre les électrons et les trous [6]. En régime permanent, le taux de génération de porteurs est équilibré par le taux de recombinaison. Ce dernier est proportionnel à  $n_p$  [7], il est caractérisé par :

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = -\frac{n_p}{\tau_p} \quad (3)$$

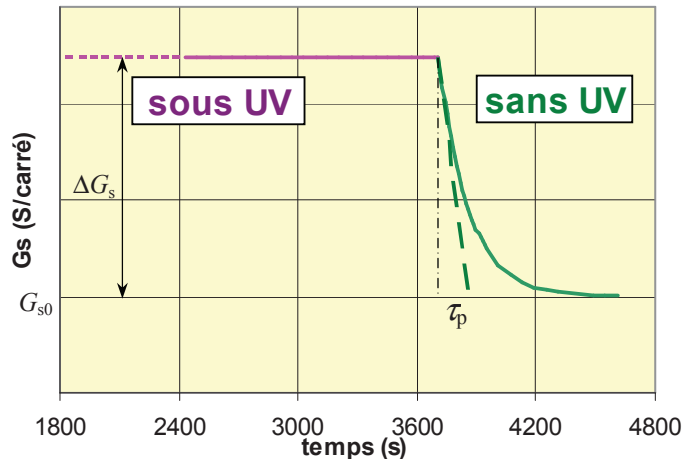


figure VI-5 : changement de la conductance par carré à l'arrêt des UV, allure théorique



où  $\tau_p$  est la durée de vie des trous (porteurs minoritaires). On peut montrer que le signal de conductance à l'équilibre obéit à [5] :

$$\frac{\Delta G_s}{G_{s0}} \propto \frac{\tau_p}{n_0} \frac{\alpha I_{UV}}{h\nu} \quad (4)$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption, et  $I_{UV}$  l'intensité lumineuse du faisceau UV. La relation (4) exprime simplement que l'augmentation relative de conductivité est proportionnelle au flux de photons absorbé et à la durée de vie des porteurs minoritaires.

Compte tenu des relations précédentes, la courbe de décroissance de  $G_s$  à l'arrêt des UV présente théoriquement l'allure de la *figure VI-5* (d'après [6]).

### 2.3 Synthèse des mesures de photoconduction

Des échantillons d'ITO représentatifs de toutes les catégories ont été soumis au test. Ils sont listés dans le *tableau VI-1*. Les courbes obtenues sont reproduites sur la *figure VI-6* et les résultats sont synthétisés dans le tableau.

Dans le *tableau VI-1*, la conductance par carré  $G_s$  est le produit de la valeur  $G_{s0}$ , mesurée par Van der Pauw juste avant l'expérience, et du rapport  $U_0/U$  entre la tension initiale et la tension mesurée (à intensité de test constante).

Les valeurs relatives sont calculées :

- $\Delta G_s/G_{s0}$  par rapport à la conductance par carré  $G_{s0}$ , mesurée avant UV par VdP,
- $\delta n$  (cm<sup>-3</sup>) pendant la reprise après UV : la concentration de porteurs  $n$  est calculée à partir de la conductance par carré  $G_s$ , et de la valeur finale de la mobilité  $\mu_H$ , supposée constante pendant la reprise.
- $\delta n/n$  (%) est  $\delta n$  (cm<sup>-3</sup>), rapporté à la concentration de porteurs  $n$  mesurée par effet Hall après l'expérience.

*tableau VI-1 : résultats des tests de photoconduction*

ITO n°	type d'ITO	Intensité de test	$\Delta G_s$ (S) sous UV	$\Delta G_s/G_{s0}$ (%) ss UV	$\mu_H$ finale (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$\delta n$ (cm <sup>-3</sup> ) à la reprise	$\delta n/n$ (%), reprise	$\tau_p$ (s)
195	optimisé	1 mA	+ 2,7.10 <sup>-4</sup>	+ 1,1	44,6	- 0,09.10 <sup>19</sup>	- 0,47	150
171	riche en O <sub>2</sub>	1 $\mu$ A	+ 1,3.10 <sup>-3</sup>	+ 3304	12,1	<i>avalanche</i>		
73	pauvre en O <sub>2</sub>	100 mA	+ 2,1.10 <sup>-4</sup>	+ 5,9	4,22	- 0,39.10 <sup>19</sup>	- 1,48	185
77	pauvre en O <sub>2</sub>	100 mA	+ 3,5 /- 1,9.10 <sup>-4</sup>	+ 4,3 /- 2,3	5,51	- 2,71.10 <sup>19</sup>	- 6,10	105
170	recuit h. temp.	100 mA	- 2,5.10 <sup>-3</sup>	- 14,4	17,4	- 0,48.10 <sup>19</sup>	- 1,63	
47b	recuit h. temp.	1 mA	- 1,3.10 <sup>-3</sup>	- 3,1	24,0	- 0,11.10 <sup>19</sup>	- 0,19	
108	recuit b. temp.	100 mA	+ 2,6.10 <sup>-3</sup>	+ 25,1	11,7	- 0,26.10 <sup>19</sup>	- 0,75	

### 2.4 Commentaires et premières analyses

Chaque type d'ITO voit sa conductance varier sous UV. Mais la diversité des réponses, entre échantillons (*figure VI-6*), et parfois entre deux tests sur le même échantillon, correspond aux variations quelque peu erratiques de  $R_s$  notées au stockage, en particulier dans le suivi des échantillons non optimisés. Après UV, le niveau de  $G_s$  à la seconde mesure VdP (symbolisé par des traits horizontaux à 4800 s sur la *figure VI-6*) reste différent du niveau initial. Manifestement d'autres mécanismes que le simple effet photoélectrique sont à l'œuvre, qui augmentent ou diminuent la conductance des couches.

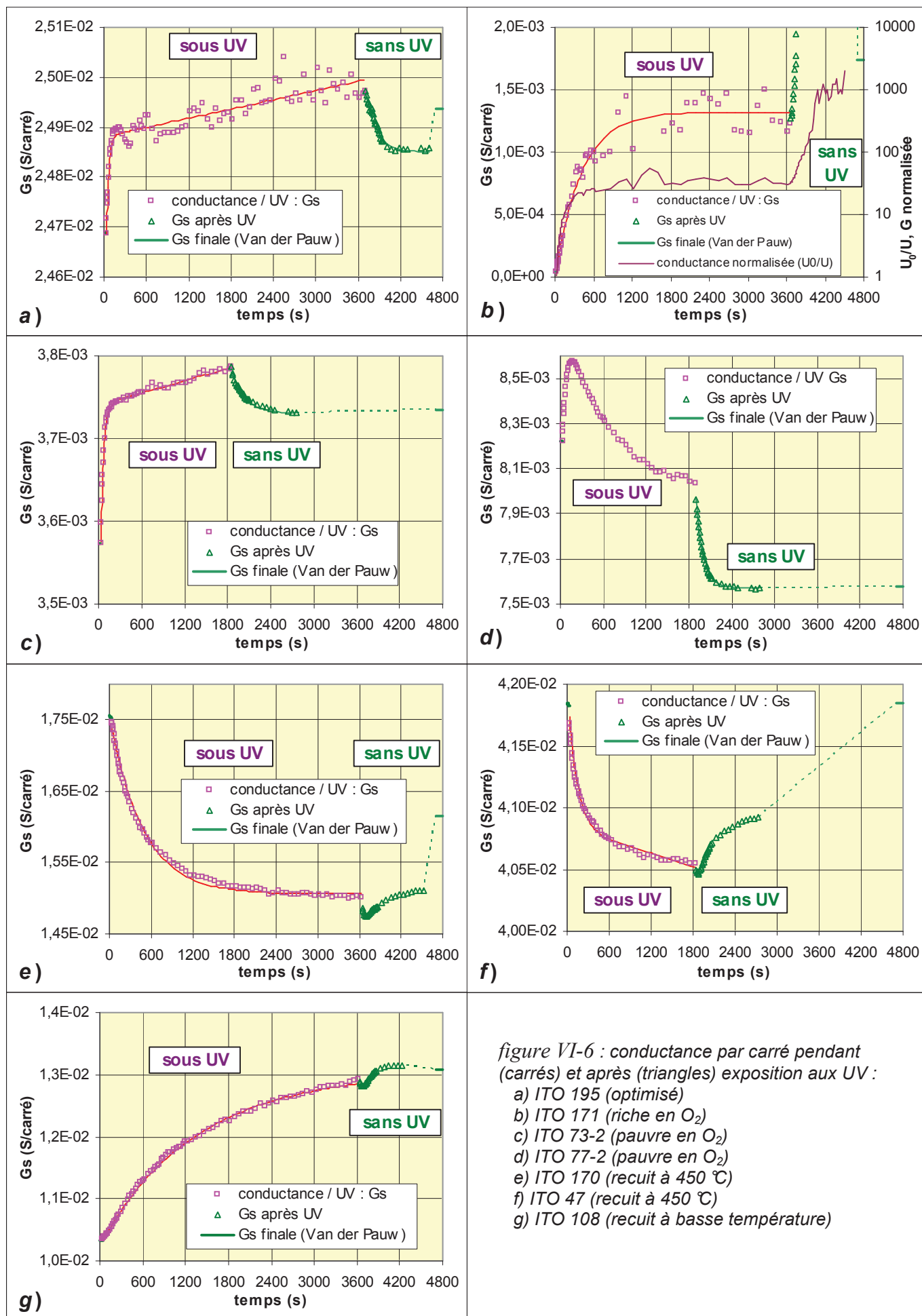


figure VI-6 : conductance par carré pendant (carrés) et après (triangles) exposition aux UV :  
a) ITO 195 (optimisé)  
b) ITO 171 (riche en  $O_2$ )  
c) ITO 73-2 (pauvre en  $O_2$ )  
d) ITO 77-2 (pauvre en  $O_2$ )  
e) ITO 170 (recuit à  $450^\circ C$ )  
f) ITO 47 (recuit à  $450^\circ C$ )  
g) ITO 108 (recuit à basse température)

Les ordres de grandeur absolus des variations  $\Delta G_s$  restent proches, mais l'effet est particulièrement sensible en valeur relative pour ITO 171 (*figure VI-6b*) riche en oxygène, car la valeur initiale  $G_{s0}$  est très faible ( $n_0$  très faible). C'est ainsi que des variations de conductivité sous UV de 6 ordres de grandeur ont pu être rapportées sur des couches d'oxyde d'indium (pur) non stœchiométriques [8].

Nous remarquons cependant que l'arrêt des UV induit toujours une baisse, au moins momentanée, de la conductance, comme le prévoit la théorie, (*figure VI-5*, sauf sur ITO 171, voir ci-dessous). La variation  $-\delta n$  de la concentration de porteurs à la reprise après UV est théoriquement égale à la concentration  $n_p$  de porteurs minoritaires (trous) créés dans la BV par l'exposition aux UV. Sur trois échantillons, la durée de vie des trous a pu être estimée en ajustant, par la méthode des moindres carrés, une courbe du type :  $G_s = G_{s\infty} + b \exp(-t/\tau_p)$ , solution générale de (3). La constante de temps  $\tau_p$  est trouvée de l'ordre de 2 à 3 mn. Le délai d'une dizaine de minutes, nécessaire avant la seconde mesure du type Van der Pauw, est donc suffisant pour achever les recombinaisons. D'ailleurs, ces mesures ont toujours été stables.

Mis à part le manque de reproductibilité du comportement de  $G_s$ , une exploitation plus précise sur  $n$  n'est pas possible car la mobilité  $\mu_H$  varie également dans ces expériences (*relation (2)*). C'est le cas, en particulier de ITO 171, (riche en  $O_2$ ) qui a vu  $\mu_H$  passer de 3,8 à 12,1  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  entre les deux mesures par effet Hall. Dans ce cas, la forte variation de  $\mu_H$  se produit quand le niveau de Fermi quitte la zone des états localisés en fond de BC.

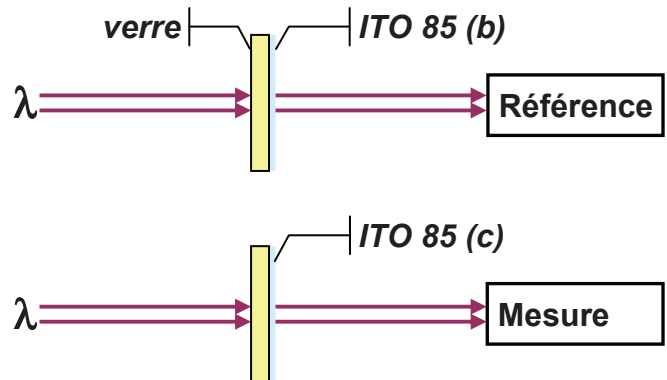
Une autre particularité de l'échantillon ITO 171 est que la conductance  $G_s$  a augmenté de deux ordres de grandeur à l'arrêt des UV (en fait, elle est devenue difficilement mesurable avec une tension  $U$  de quelques  $\mu\text{V}$ , *figure VI-6b*). Cette très forte valeur a persisté jusqu'à l'arrêt du courant imposé  $I_{\text{test}}$  (ici : 1  $\mu\text{A}$ ). Les variations de mobilité ne peuvent pas rendre compte d'un tel comportement. Malgré les très faibles tensions mises en œuvre, nous émettons l'hypothèse d'un phénomène d'avalanche.

En conclusion : La comparaison des courbes de conductance avec la courbe théorique (*figure VI-5*) montre que l'évolution de  $G_s$  est dominée par des mécanismes divers qui consomment ou génèrent des porteurs en plus des recombinaisons électrons-trous. L'action de ces mécanismes se prolonge après l'arrêt des UV, et leur échelle de temps semble plus longue que celle des recombinaisons électrons-trous. Les paragraphes suivants seront consacrés à leur étude.

### **3 Modification des propriétés optiques par exposition aux UV**

Pour une première caractérisation en transmission UV-visible, le protocole ci-dessous a été préféré à la réalisation de deux mesures standard au spectrophotomètre, afin d'obtenir la meilleure sensibilité possible :

Deux parties (*b* et *c*) de l'échantillon ITO 85 (riche en  $O_2$ ) ont été stockées 63 h à l'ambiante en salle jaune. Ensuite, la partie (*b*) a été placée dans la voie de référence et la partie (*c*) dans la voie de mesure de l'appareil (*figure VI-7*).



*figure VI-7 : enregistrement d'un spectre différentiel en UV-visible.*

Une mesure commence par le balayage d'un "blanc". Par cette opération, la transmission de l'échantillon (c) dans la voie de mesure a été arbitrairement fixée à 100% et mise en mémoire, dans toute la gamme de longueurs d'onde.

Après le blanc, l'échantillon (c) a été porté 10 mn sous les UV de la lampe à vapeurs de mercure. Immédiatement après, il a été replacé dans la voie de mesure du spectromètre (l'échantillon (b) n'a pas été touché), et le spectre a été enregistré (figure VI-8). La transmission de (c) a été alors directement lue en % de la précédente (avant UV).

L'exposition aux UV améliore la transmission de l'échantillon (figure VI-8). Le signal est particulièrement net dans la zone de la bande interdite (300-400 nm, soit 3,1 à 4,1 eV). A noter qu'en dessous de 250 nm (5 eV), à cause de la coupure du substrat en verre Corning 1737, la transmission est proche de 0 dans les deux voies, de sorte que le rapport enregistré n'est plus significatif.

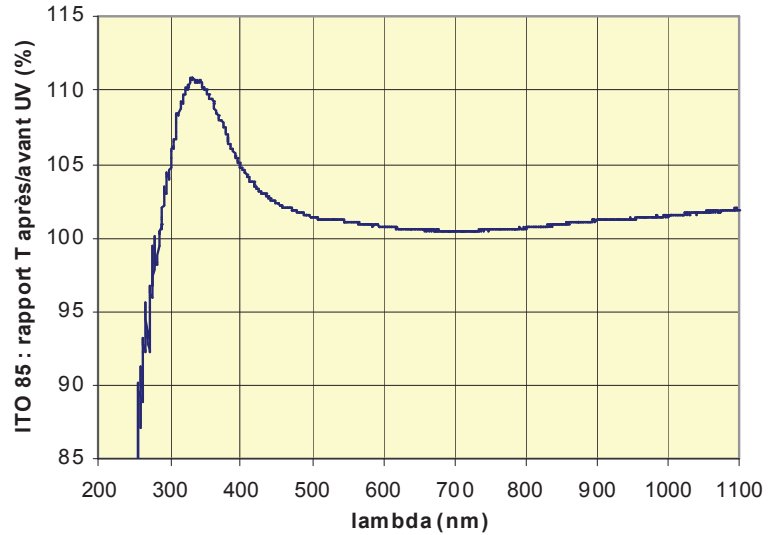


figure VI-8 : rapport des transmittances de ITO 85 (riche en oxygène) après / avant exposition 10 mn aux UV

Les valeurs de  $E_{g-op}$  ont été obtenues ensuite suivant la procédure standard (§ II.1.5) :  $E_{g-op}$  de ITO 85 avant UV : 3,62 eV et  $E_{g-op}$  de ITO 85 après UV : 3,67 eV.

L'augmentation de la transmittance dans la zone de la bande interdite résulte donc, en fait, du décalage vers le bleu de  $E_{g-op}$ .

Par ailleurs, la figure II-20 montre les spectres de transmission infrarouge de ITO 85 avant et après exposition aux UV (notés respectivement "ITO 85 satur. H<sub>2</sub>O", et "ITO 85 désorbé"). L'exposition aux UV diminue la transmission en infrarouge, et décale le spectre vers le bleu.

Les décalages des deux spectres vers le bleu sont explicables par une augmentation de la concentration de porteurs  $n$ . En UV,  $E_{g-op}$  est décalé par l'effet Burstein-Moss (traité en V.3.5.1). En IR, c'est le résultat du décalage de la longueur d'onde plasma  $\lambda_p$  (cf. § II.2).

La transmission dans le visible ( $\approx 550$  nm) n'a que très peu évolué, ce qui confirme la séparation des absorptions inter-bandes et intra-bande pour cette couche.

Dans une expérience analogue, la couche ITO 85, riche en oxygène, a été remplacée par ITO 47, recuite à haute température. Les spectres UV et IR de ITO 47 sont restés superposables après l'exposition aux UV, ce que nous expliquerons, au § 5.5, par les faibles variations de  $n$  sous UV.

## 4 Désorption sous UV

### 4.1 Protocole de test général

Le chapitre III nous a montré que le comportement de la mobilité est complexe. Dans les paragraphes suivants, pour nous affranchir des variations de  $\mu_H$ , délicates à interpréter, nous avons choisi de nous intéresser exclusivement aux variations de la concentration de porteurs  $n$ , plutôt qu'aux variations de  $G_s$ . Nous avons donc abandonné le suivi "en continu" de la conductance, et nous avons procédé à une caractérisation complète par Van der Pauw et par effet Hall juste avant chaque exposition aux UV (ou chaque stockage), et à une autre juste après. Nous avons alors remarqué que  $n$  subissait des variations abruptes sous UV, particulièrement sur les échantillons non optimisés, riches ou pauvres en oxygène (figures VI-9 et VI-10).

Nous avons constaté que la réponse était proche d'un maximum, ou d'un minimum,  $n_d$  après une exposition de 5 à 10 mn sous les UV de la lampe à vapeurs de mercure. Après quoi,  $n$  revenait progressivement à sa valeur initiale  $n_g$ . Dans une première série d'essais, nous avons donc réalisé des cycles : exposition aux UV de la MJB3 (sans filtre) pendant 1 heure / reprise au moins 4 jours en salle jaune (avec des caractérisations intermédiaires).

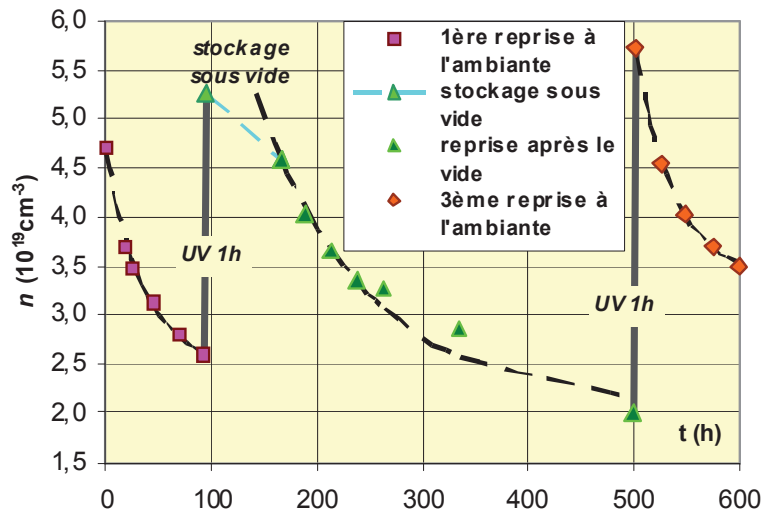


figure VI-9 : concentration de porteurs  $n$  en cyclages UV / reprise, sur ITO 171 (riche en oxygène)

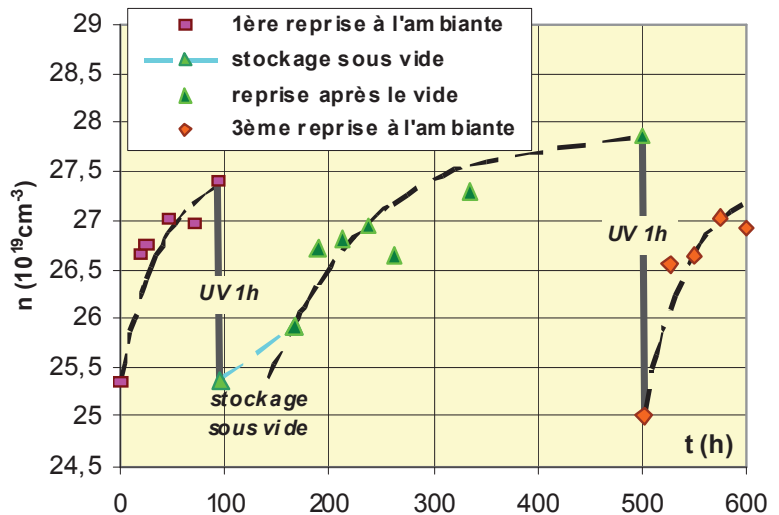


figure VI-10 : concentration de porteurs  $n$  en cyclages UV / reprise, sur ITO 73-2 (pauvre en oxygène)

### 4.2 Cyclages UV / reprise

En imposant aux couches d'ITO des états initiaux mieux contrôlés, le parti pris de cyclage a fourni des résultats plus reproductibles que ceux des tests de photoconduction décrits au § 2. Pour chaque phase de reprise, l'évolution de  $n$  a pu être modélisée par une loi exponentielle du type :

$$n = n_g + (n_d - n_g) \exp(-t/\tau_g) \quad (5)$$

avec une constante de temps  $\tau_g \approx 2$  à 4 jours (figures VI-9 et VI-10).



De manière surprenante, sur les couches ITO 171 et ITO 73-2, respectivement riche et pauvre en oxygène, les variations de  $n$  sont très semblables, mais de signes opposés.

*Nota* : idéalement, avec les constantes de temps  $\tau_g$  mesurées, les reprises auraient dû se prolonger pendant 6 à 12 jours minimum (et sous hygrométrie contrôlée). En pratique, pour ne pas allonger inconsidérément les temps d'expérimentation, nous nous sommes limités à des attentes de 3 à 4 jours après exposition aux UV, suffisantes pour obtenir l'essentiel de la reprise de  $n$ .

### 4.3 Désorption sous UV

#### 4.3.1 Mise en évidence et nature des désorptions

Au cours d'un cycle, immédiatement après une exposition aux UV et la caractérisation suivante, les couches ITO 171 et ITO 73-2 ont été placées sous vide, ensemble, pendant trois jours. Elles ont été de nouveau caractérisées, et la reprise a été poursuivie en salle jaune, comme habituellement. Alors qu'un délai de 3 jours permet toujours de constater une forte variation de  $n$  en cas de simple stockage en salle jaune, la reprise de  $n$  a été fortement retardée par le stockage sous vide (*figures VI-9 et VI-10*). Après quoi, les variations de  $n$  ont repris leur cours exponentiel normal.

D'autres essais du même type, ont montré que l'introduction d'azote humide (et inévitablement d'un peu d'oxygène) dans la cloche, à la fin du stockage sous vide, permettait également une reprise normale de  $n$ .

Ainsi, il est apparu clairement que les reprises de  $n$  (d'un signe ou de l'autre) étaient dues à des ré-engazages. Les expositions préalables aux UV ayant un effet de dégazage. Les petites reprises de  $n$  notées au stockage sous vide (*figures VI-9 et VI-10*) sont attribuées à un début de ré-engazage, car les couches n'ont pas été maintenues sous un vide parfait pendant tout le délai entre les mesures.

Dans la littérature concernant les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques [9], l'adsorption d'oxygène est connue pour diminuer la conductivité, alors que l'adsorption de vapeur d'eau l'augmente toujours (voir § 5 ci-après). C'est pourquoi nous attribuerons la diminution de  $n$  pendant la reprise sur une couche riche en oxygène (ITO 171) à la ré-adsorption d'oxygène, et l'augmentation de  $n$  pendant la reprise sur une couche pauvre en oxygène (ITO 73-2) à la ré-adsorption d'eau.

#### 4.3.2 Variation de la densité surfacique de porteurs

Les porteurs créés ou consommés par une désorption sous UV le sont nécessairement en surface, même s'ils sont ensuite délocalisés dans la B.C. Il est donc intéressant de comparer la variation du nombre de porteurs et le nombre d'atomes d'indium, par unité de surface.

L'épaisseur de la couche ITO 171, par exemple, est  $d_{ito} = 1,8 \cdot 10^{-5}$  cm. Pour un  $\Delta n$  mesuré  $\lesssim 4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , le nombre de porteurs créés par unité de surface est  $\Delta n_s = 4 \cdot 10^{19} \times 1,8 \cdot 10^{-5} = 7,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

En supposant la couche polycristalline, et avec un paramètre de maille de  $a = 1,012$  nm ( $\text{In}_2\text{O}_3$  pur) [10], nous calculons la densité atomique pour les deux principaux plans (*cf. figures I-3 et I-4*). Un plan orienté (222) [11], contient :  $9 \cdot 10^{14}$  atomes d'indium par  $\text{cm}^2$ , et un plan (400) :  $7,8 \cdot 10^{14}$  atomes d'indium par  $\text{cm}^2$ . En comptant un électron échangé par atome

d'indium, ces valeurs sont cohérentes avec  $\Delta n_s$ . L'ordre de grandeur confirme que les variations sous UV de la concentration de porteurs  $n$  sont bien liées à des phénomènes de surface.

Notons cependant qu'une surface réelle n'est pas plane, et que son aire développée est supérieure à l'aire géométrique. Nous pouvons donc nous attendre à obtenir des valeurs maxima de  $\Delta n_s$  légèrement supérieures aux résultats des calculs à partir des plans cristallographiques.

Enfin, les relations (3) et (5) impliquent que la vitesse de ré-engazage est proportionnelle à  $(n_g - n)$  :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_g - n_d}{\tau_g} \exp\left(-t/\tau_g\right) = \frac{n_g - n}{\tau_g} \quad (6)$$

La quantité  $(n_g - n)$ , convertie en densité de porteurs par unité de surface, correspond logiquement au nombre de sites d'adsorption restant disponibles à l'instant  $t$ .

*Nota* : il a été remarqué que la partie supérieure de certaines couches d'ITO plus épaisses ne participait pratiquement pas à la conduction, par suite d'une croissance colonnaire [12]. L'épaisseur  $d_{ito}$  à prendre en compte serait mal déterminée dans ce cas. Au demeurant, il est facile de montrer que la valeur de  $n$  fournie par les mesures de Hall (en  $\text{cm}^{-3}$ ), est une valeur globale qui ne dépend pas de la localisation des porteurs dans l'épaisseur de la couche. De la relation (III-17) nous tirons :

$$n_s = n \cdot d_{ito} = \frac{B_1 - B_2}{e \left\{ (U_{np2}/I_{mo2}) - (U_{np1}/I_{mo1}) \right\}} \quad (7)$$

quantité directement mesurable, qui n'est autre que la densité de porteurs par unité de surface.

#### 4.3.3 Expériences de désorption en fonction de la longueur d'onde

Pour préciser nos constatations précédentes, nous avons étudié les variations de  $n$  sous UV en fonction de la longueur d'onde. Nous avons également examiné les cas des couches d'ITO optimisées et recuites. Le *tableau VI-2* récapitule les échantillons testés.

*tableau VI-2 : couches soumises aux UV à des  $\lambda$  sélectionnées*

type d'ITO	ITO n°	temps
riche en O <sub>2</sub>	85	1/2 h
riche en O <sub>2</sub>	171	1/2 h
pauvre en O <sub>2</sub>	73-2	1 h
pauvre en O <sub>2</sub>	81-2	1 h
optimisé (avant son recuit)	108	1 h
optimisé	166	1 h
recuit haute température	170	1 h
recuit haute température	47b	1 h

Les différentes couches minces d'ITO ont été exposées soit à 1000 tirs laser KrF (248 nm, 5 eV), soit aux UV de la MJB3 au travers de filtres. Dans ce dernier cas, il est difficile de quantifier l'énergie apportée (qui résulte de la convolution du profil de la raie et du gabarit du filtre utilisé). On a choisi un temps d'exposition forfaitaire de 1/2 h pour les couches riches en oxygène, après avoir vérifié que la réponse obtenue était alors proche du maximum. Pour les couches pauvres en oxygène, optimisées, ou recuites, le temps d'exposition a été porté à 1 heure pour essayer d'améliorer le rapport signal/bruit, car pour ces couches, le nombre de porteurs est intrinsèquement élevé, et les variations mesurées, bien que du même ordre de grandeur qu'avec les couches riches, deviennent proportionnellement moins nettes.

La figure VI-11 montre les variations de  $n$  obtenues pour les couches riches ou pauvres en oxygène, en fonction de l'énergie des photons. Dans les deux cas,  $\Delta n$  n'est pas réellement significatif qu'à partir de 3,4 eV (365 nm).

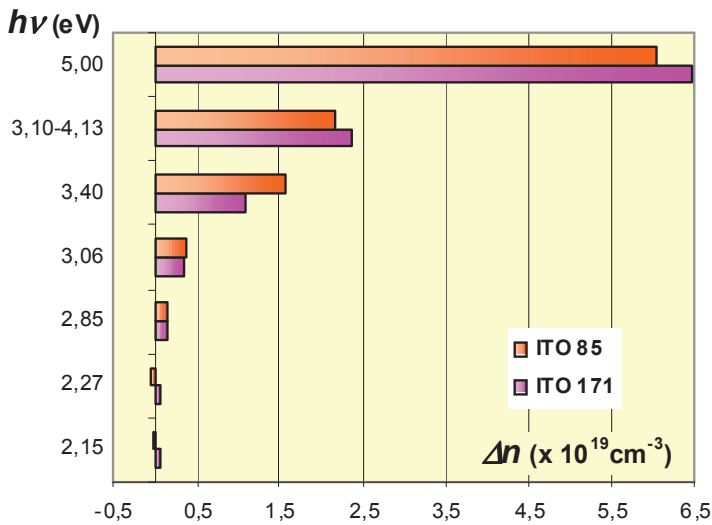


figure VI-11a : désorption sous UV en fonction de l'énergie des photons, couches riches en oxygène

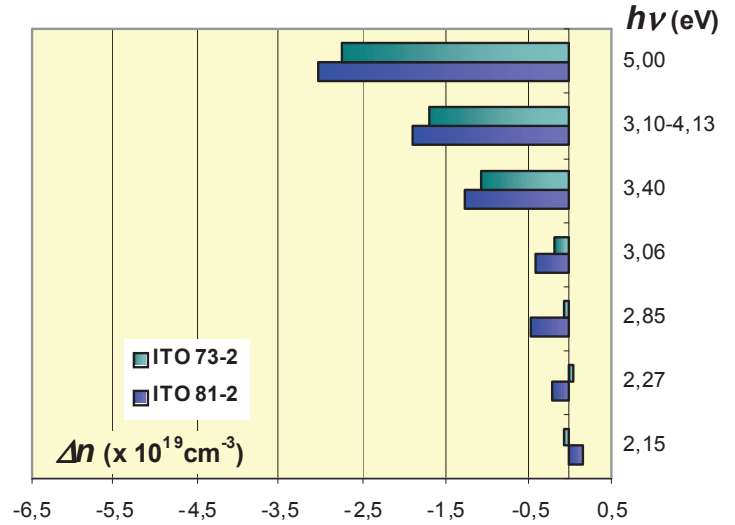


figure VI-11b : désorption sous UV en fonction de l'énergie des photons, couches pauvres en oxygène

La figure VI-12 montre les variations de  $n$  pour les couches optimisées ou recuites. Sur les couches optimisées, les faibles variations de  $n$  ne sont pas significatives. La réponse des couches recuites ne l'est pas beaucoup plus, bien que moins aléatoire.

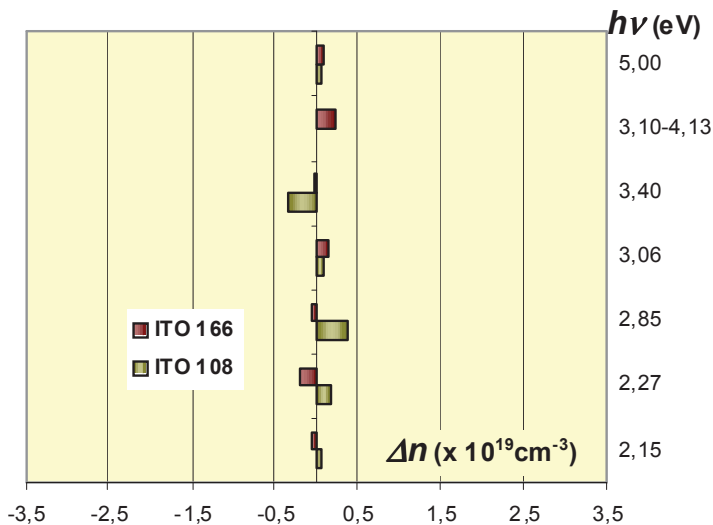


figure VI-12a : désorption sous UV en fonction de l'énergie des photons, couches optimisées

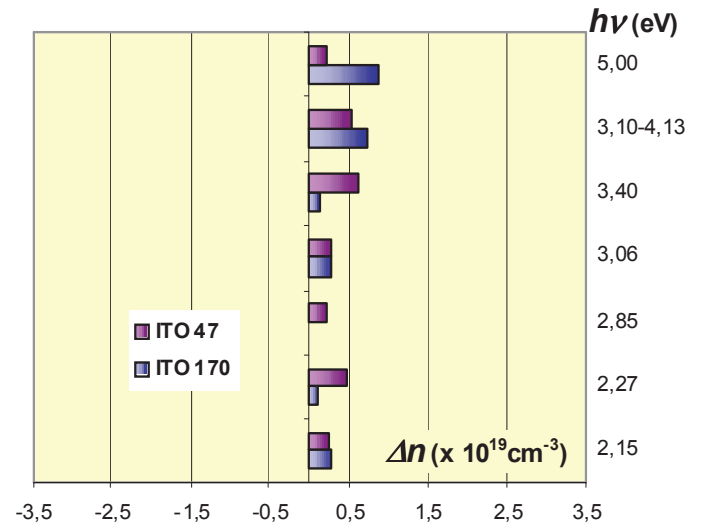


figure VI-12b : désorption sous UV en fonction de l'énergie des photons, couches recuites

## 5 Interprétation et discussion

### 5.1 ITO capteur de gaz

Pour interpréter les phénomènes décrits précédemment, nous nous appuyons sur les connaissances concernant les capteurs de gaz, en particulier sur la synthèse publiée en 2003 par N. Bârsan et U. Weimar [9].

$\text{SnO}_2$  est le prototype des oxydes métalliques utilisés comme capteurs de gaz [9,13,14]. Ce sont des semi-conducteurs à large bande interdite. Leur conduction intrinsèque est électronique (il n'y a pas de conduction ionique à leurs températures de travail, typiquement 200-400 °C [9]); elle est liée à la présence de lacunes d'oxygène qui libèrent des électrons dans la bande de conduction.  $\text{SnO}_2$  est largement le plus utilisé,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ITO,  $\text{ZnO}$  sont plus marginaux, mais ITO est considéré comme une alternative intéressante [15-18].

Pour décrire les interactions, les gaz détectés sur les oxydes métalliques sont généralement classés en deux catégories: les gaz oxydants (accepteurs d'électrons) y compris l'oxygène atmosphérique, et les gaz réducteurs (qui n'ont pas été inclus dans nos essais). L'eau interfère toujours fortement [19,20] et justifie d'un traitement spécifique.

Les détails des mécanismes réactionnels des capteurs sont complexes. Leur étude passe par des techniques telles que l'XPS [21] la spectroscopie IR, la mesure de fonction de travail par sonde de Kelvin, ... Ces mécanismes sont encore discutés. Ils dépendent entre autres de la température. Nos expériences ont été réalisées à la température ambiante, et non pas aux températures usuelles de travail. C'est pourquoi nous ne présenterons ici que des schémas simplifiés pour illustrer les équations bilans, sans prendre en compte d'éventuelles étapes intermédiaires.

### 5.1.1 Fixation et libération de l'oxygène

Les plans réticulaires de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , (222) ou (400), ne sont constitués que d'atomes d'indium (*cf. chapitre I*). La capture d'un atome d'oxygène en surface d'une couche d'ITO (ou d' $\text{In}_2\text{O}_3$  pur) peut être considérée comme la réciproque de la création d'une lacune  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  dans le réseau

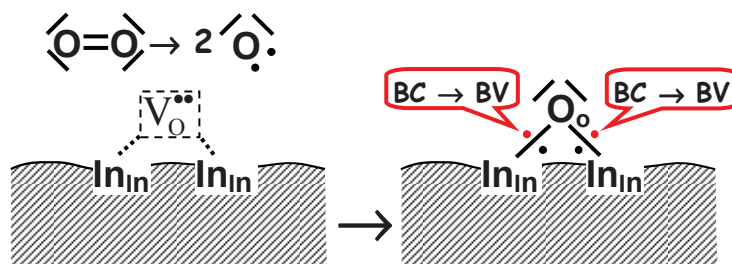
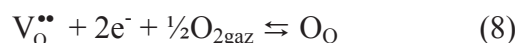


figure VI-13 : capture d'un atome d'oxygène, avec consommation de deux électrons de conduction

cristallin (*figure VI-13*). En utilisant la notation de Kröger-Vink [22], elle est décrite par l'équation :



En supposant une scission homolytique de la molécule d'oxygène gazeux, chaque atome O n'est entouré que de 6 électrons. Le rétablissement de deux liaisons In-O nécessite l'apport de deux électrons de la Bande de Conduction de l'ITO (un par atome d'indium). Ils retombent alors dans la Bande de Valence, dans laquelle le nombre d'états disponibles a justement augmenté de deux unités suite à l'incorporation d'un atome supplémentaire au réseau (*cf. § I.2.2.1*).

Réciproquement, sous irradiation UV, les photons absorbés par les électrons permettent à ces derniers de quitter la B.V. et d'être promus dans la B.C. Rappelons que l'absorption est à son maximum à la surface. Or, c'est précisément la présence de ces électrons dans la B.V. qui assurait la stabilité des liaisons In-O. Les liaisons sont rompues, et les atomes d'oxygène de la surface peuvent quitter le cristal. Ce faisant, le nombre d'atomes dans le cristal diminue, et donc également le nombre d'états disponibles dans la B.V.

Quand l'exposition aux UV cesse, les porteurs en excès retombent dans la B.V., mais tout ou partie des atomes d'oxygène ont quitté la surface. Le nombre d'états disponibles dans la B.V. a baissé de deux unités par atome d'oxygène parti. Les électrons correspondants restent alors dans la B.C. et augmentent d'autant la concentration de porteurs  $n$ .

Ce mécanisme simple rend compte des phénomènes observés sur les couches d'ITO riches en oxygène, en particulier du ratio approximatif d'un porteur échangé par atome d'indium en surface. Toutefois, l'irradiation de nos couches riches par laser KrF a provoqué une augmentation de  $n$  ( $\Delta n_s \approx 12 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , *figure VI-11a*) un peu plus importante qu'attendu. Cet excédant peut se justifier par l'argument de la surface développée (*cf.* § 4.3.2), mais nous ne pouvons pas exclure que quelques atomes d'oxygène aient également été libérés plus profondément au cœur des couches. Comme la vitesse de diffusion de l'oxygène est très faible à température ambiante, nous pouvons supposer que cet oxygène reste en position interstitielle [23]. De cette position, il pourrait facilement rétablir les liaisons avec l'indium à l'arrêt des UV.

Des expériences similaires de photoréduction sous UV, avec une ré-oxidation par l'ozone, ont été rapportées sur des couches d' $\text{In}_2\text{O}_3$  pur, "proches de la stœchiométrie" (*i.e.* riches en oxygène), amorphes [24], et microcristallines [25,26].

### 5.1.2 Fixation et libération de la vapeur d'eau

- *La désorption de l'eau sous UV n'est pas d'origine thermique*

Il est courant de dessécher des pièces par chauffage. C'est aussi le mode de régénération normal des capteurs de gaz. Nous pouvons alors nous demander si la désorption de l'eau ne résulte pas d'un échauffement, direct ou indirect, de la surface pendant l'exposition aux UV.

En *annexe III* (§ 2.2.2), par l'approximation du solide semi-infini, nous calculons qu'un tir laser à  $\approx 150 \text{ mJ.cm}^{-2}$  permet d'atteindre la température de fusion de l'ITO en surface de la couche. A  $50 \text{ mJ.cm}^{-2}$  nous devrions encore monter à plus de  $800^\circ\text{C}$  à la fin d'une impulsion. Cependant, le temps de refroidissement après chaque tir ( $< 1 \text{ ms}$ , *AIII-2.2.4*) est très court devant les quelques minutes nécessaires pour achever un dégazage avec la lampe UV (§ 4.1). Une durée totale de  $0,001 \text{ s} \times 1000 \text{ tirs} = 1 \text{ s}$ , même à température élevée, est certainement insuffisante pour une désorption significative.

La lampe UV délivre environ  $90 \text{ mW.cm}^{-2}$  dans tout le spectre (§ 1.1), et la résistance thermique avec le porte-substrat vaut  $R_{th} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$  (calculée en *AIII-2.2.4*). Alors, l'échauffement dû aux UV en face supérieure de la couche ne dépasse par  $0,5 \text{ K}$ ! Par ailleurs, le miroir froid de la MJB3 (*figure VI-1b*) ne transmet pas le rayonnement IR issu de la lampe. Enfin, si le dégazage sous la lampe UV était d'origine thermique, il devrait également se produire avec les raies  $e$ ,  $g$ ,  $h$  (*figure VI-11b*).

Nous pouvons donc considérer que, dans nos expériences, la désorption de l'eau sous UV n'est pas d'origine thermique.

- *Second mécanisme de Heiland & Kohl*

Selon N. Bârsan *et al.* [9] l'action particulière de l'eau sur les capteurs à base d'oxydes métalliques implique l'établissement de liaisons ( $\text{Sn}_{\text{Sn}}^{+\delta}$ ,  $\text{OH}^{-\delta}$ ) entre des atomes métalliques en surface et des radicaux hydroxyles. La nature exacte de cette liaison n'est pas précisée davantage. Mais nous comprenons que, du fait que l'oxygène du groupe OH n'est pas "enraciné" (*rooted*) dans une position du réseau cristallin périodique, il ne participe pas à la formation des Bandes de Valence et de Conduction.



Plusieurs mécanismes ont été suggérés, où les espèces actives en surface sont des groupes hydroxyles. Par exemple, le second mécanisme décrit à l'origine par G. Heiland & D. Kohl [27], a été cité par N. Bârsan *et al.* pour l'oxyde d'étain :



Ce mécanisme implique la création d'une lacune d'oxygène  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  en surface, et de deux liaisons dipolaires. Il est facilement transposable à l'oxyde d'indium (*figure VI-14*). Comme précédemment, quand un atome d'oxygène quitte le réseau, deux porteurs sont promus dans la B.C. :



Quand la couche engazée est exposée ensuite aux UV, beaucoup de porteurs quittent la B.V. et sont injectés dans la B.C. (ou encore dans la sous-bande constituée par les lacunes en oxygène, et qui se trouve confondue avec la B.C. dans les couches d'ITO pauvres en oxygène, *cf. chapitres I, et III*). Cette sous-bande de lacunes a un caractère In 5s [28] (*figure I-6*). Elle est en fait constituée des "liaisons pendantes" In-, considérées, avant la transition de Mott, comme des pièges localisés. Sous irradiation, nous pouvons supposer que tous les pièges sont remplis, que les ions  $\text{In}^{3+}$  sont écrantés plus efficacement, et qu'ils ne peuvent plus montrer à l'extérieur de charge positive partielle  $+\delta$ . Les liaisons dipolaires sont rompues, et le mécanisme d'adsorption de l'eau rétrograde.

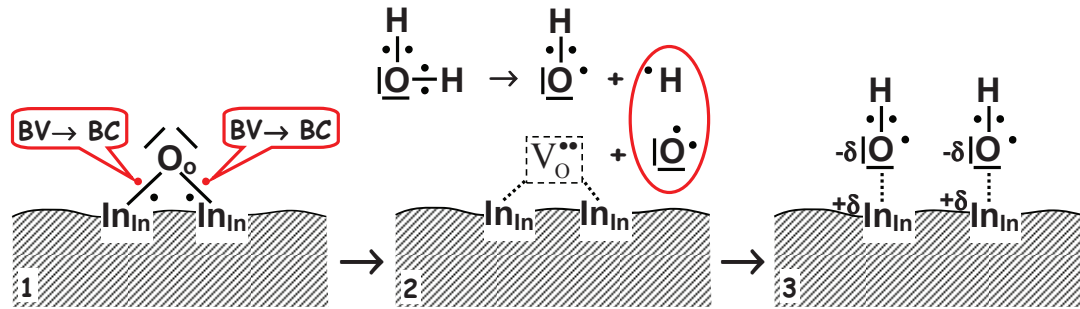


figure VI-14 : capture d'une molécule d'eau, suivant le second mécanisme de Heiland & Kohl, avec libération de deux électrons dans la bande de conduction

A l'arrêt des UV, des porteurs de la B.C. ont été consommés par la ré-adsorption de l'oxygène qui accompagne le départ de l'eau (10). La concentration de porteurs  $n$  a baissé. Avec un maximum d'un électron échangé par atome d'indium en surface, ce mécanisme rend compte du comportement expérimental des couches pauvres en oxygène.

Il peut sembler paradoxal de supposer la création de lacunes en surface de couches déjà pauvres en oxygène. Mais, si la surface n'est pas oxydée avant une première adsorption, nous pouvons admettre que le mécanisme démarre à la 2<sup>ème</sup> étape du schéma *figure VI-14*. L'oxygène nécessaire provenant alors de l'atmosphère, comme l'eau. Après quoi, dans le cadre des cyclages effectués, le processus (10) entier (direct et inverse) est valide.

- *Autres mécanismes*

Pour la clarté de cet exposé, nous avons choisi de présenter d'abord le mécanisme (10), qui ne fait apparaître qu'un seul type de liaison In-OH. Alternativement, le premier mécanisme de Heiland & Kohl [9] (11), transposé *figure VI-15*, ne fait pas apparaître de lacune, mais il suppose l'existence initiale d'un atome d'oxygène "enraciné" en surface  $\text{O}_\text{O}$ , et d'un atome métallique "nu"  $\text{Sn}_{\text{Sn}}$  (en plus des deux atomes métalliques liés à l'oxygène

"enraciné"). Il n'implique donc qu'un électron pour trois atomes métalliques; nous calculons  $\Delta n_s$  max.  $\approx 4,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (figure VI-11b) pour une densité théorique disponible de  $9 \cdot 10^{14} / 3 = 3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  :

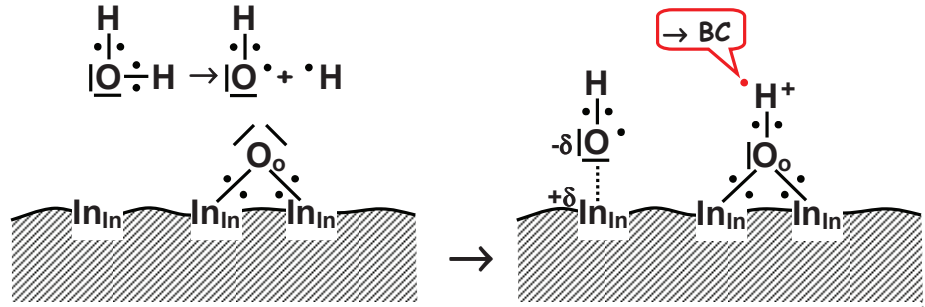


figure VI-15 : capture d'une molécule d'eau, suivant le premier mécanisme de Heiland & Kohl, avec transfert d'un électron dans la bande de conduction



D'autres mécanismes, plus complexes, ont encore été proposés [9,21,29,30]. A. Helwig *et al.* [20] considèrent qu'à température ambiante, il se forme une mince couche d'eau liquide sur les capteurs à base d'oxydes métalliques.

### 5.1.3 Seuil de désorption et largeur de bande interdite

Nous avons noté au § 4.3.3 un seuil efficace d'environ 3,4 eV pour le début des désorptions sous UV. Les mécanismes proposés ci-dessus font tous appel à l'échange de porteurs entre la B.V. et la B.C. Or nous avons trouvé  $E_g$  (intrinsèque)  $\approx 3,6 \text{ eV}$  (cf. § V-3.5.1), et  $E_{g\text{-op}} \approx 3,8 \text{ eV}$  (cf. § II-1.5). Notons tout d'abord que notre précision de mesure sur  $E_{g\text{-op}}$  est estimée à 0,1 eV, et que la largeur du filtre utilisé pour la raie  $i$  est d'environ 0,1 eV.

Néanmoins, nous avons déjà remarqué, au spectrophotomètre, une absorption des UV en-dessous de  $E_g$  (Urbach tail, figure II-11). Elle peut provenir d'états localisés situés dans la bande interdite. C'est précisément pour ne pas tenir compte de cette absorption parasite que la procédure de Tauc recourt à une extrapolation.

## 5.2 Immunité des couches d'ITO optimisées

La figure VI-12a montre que les couches d'ITO optimisé sont stables sous UV (et à la reprise après UV). Ce résultat est surprenant compte tenu des comportements des couches riches ou pauvres en oxygène, et des mécanismes associés. Deux types d'explications viennent à l'esprit :

- les mécanismes d'adsorption-désorption, qui ont été décrits à partir des structures cristallines, ne fonctionneraient pas avec une structure amorphe,
- de par sa composition, et de par la position du niveau de Fermi dans l'ITO optimisé, le mécanisme de l'oxygène et celui de l'eau seraient également probables, d'où une compensation sur  $n$ .

- Efficacité réduite de la désorption sous UV

Nous avons déjà noté qu'un mécanisme de photoréduction / réoxydation avait été rapporté sur  $\text{In}_2\text{O}_3$  pur et amorphe [24]. Or l'ITO optimisé est proche de l' $\text{In}_2\text{O}_3$  amorphe.

Rappelons que l'ITO optimisé amorphe est doté d'une structure de bandes (cf. § II-1.5). Ce sont les lacunes en oxygène qui sont responsables de la conduction électrique (cf. § III-2). Les expériences de photoconduction (figure VI-6a) témoignent d'une augmentation de  $n$  sous

UV, mais son ampleur (ITO 195 :  $\delta n = -0,09 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  à la reprise, *tableau VI-1*) est plus faible que pour des échantillons plus cristallisés.

Pour expliquer cette faible ampleur, nous pouvons estimer que certaines liaisons In-O distordues, ou d'autre défauts qui existent dans l'ITO amorphe constituent des états localisés situés dans la bande interdite. (Néanmoins, comme l'absorption de l'ITO amorphe reste faible dans le visible il y a peu d'états vers le centre de la bande interdite). Sous rayonnement UV, ces pièges se vident dans la B.C., mais leur existence facilite les recombinaisons avec les trous créés dans la B.V. [5,6]. Une vitesse élevée de recombinaison compense alors la vitesse de création des porteurs, elle ne permet pas une augmentation de la concentration  $n$  (par rapport à la situation d'obscurité) aussi importante qu'avec une couche cristalline.

Le caractère cristallin n'apparaît donc pas nécessaire à la désorption de l'oxygène sous UV. Mais, l'importance de cette désorption pourrait se trouver réduite avec l'état amorphe par une moindre augmentation de  $n$ .

- *Reprise d'oxygène en température et désorption de l'eau*

D'autre part, la résorption des lacunes par la reprise d'oxygène, avec une baisse correspondante de  $n$ , fonctionne pour l'amorphe.

Nous avons pu le constater sur ITO 108, au début du recuit jusqu'à  $150^\circ\text{C}$ , avant cristallisation (§ V-3.4, *figure V-1*). (Notons que, dans ce cas, la diminution totale de  $n$  était de l'ordre de  $25 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui n'est plus compatible avec une réaction uniquement en surface. Vers  $130^\circ\text{C}$ , l'oxygène devient mobile dans le cœur de la couche.)

Nous avons pu le constater également par un essai de stockage de ITO 166 (optimisé) 3,5 mois à  $50^\circ\text{C}$  (*figure VI-16*) :

La décroissance de  $n$  constatée sur ITO 166 peut se modéliser par la somme de deux fonctions du temps  $t$  :

$$\Delta n = -0,0087 \cdot t - 0,97 (1 - \exp(-0,39 \cdot t))$$

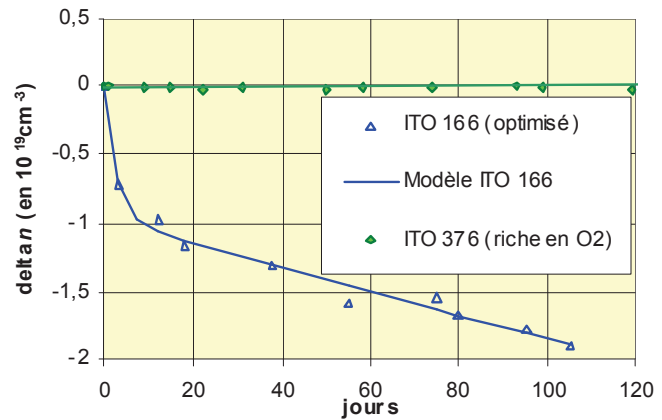
( $t$  en jours,  $n$  en  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ).

Nous pouvons alors supposer que chacune des deux fonctions rend compte d'un phénomène distinct.

Par comparaison avec le comportement de ITO 376 (*figure VI-16*), traité dans les mêmes conditions mais déjà riche en oxygène, la décroissance linéaire de  $n$ , peut être attribuée à une capture d'oxygène, avec diffusion très lente au cœur de la couche.

La dépendance exponentielle du temps ne se fait sentir que sur quelques jours. Il s'agit d'un phénomène d'ampleur limitée qui se sature, avec une constante de temps  $\tau \approx 2,5$  jours, du même ordre que les constantes  $\tau_g$  trouvées au § 4.2. Deux possibilités se présentent :

- une reprise d'oxygène en surface n'obéissant pas à la même cinétique que la reprise à cœur,
- par analogie avec le comportement de l'eau (*figure VI-10*) nous pouvons aussi supposer qu'il s'agit d'une désorption d'eau (en supposant la couche hydratée à l'ambiante). En



*figure VI-16 : variation du nombre de porteurs au stockage à  $50^\circ\text{C}$  de ITO 166 et de ITO 376*

effet, à 50 °C, la couche s'équilibre avec une humidité relative plus faible qu'à l'ambiante (par exemple, une hygrométrie ambiante de 40 % tombe à environ 9 % quand l'air est chauffé à 50°C).

Ensuite, en 13 mois de reprise à température ambiante en salle jaune,  $n$  de ITO 166 n'a pas réaugmenté, comme si (avec un peu moins de lacunes) la couche reprenait le comportement "normal" d'un ITO optimisé.

- *Hypothèses pour les couches optimisées*

Ainsi, le mécanisme d'adsorption-désorption de l'oxygène, même atténué, serait présent pour l'ITO optimisé. Dès lors, la stabilité de  $n$  sur la durée (dans les conditions ambiantes) implique que le mécanisme de l'eau puisse compenser celui de l'oxygène, en dépit du caractère amorphe. Nos couches optimisées seraient donc, au moins partiellement, hydratées en surface.

Rappelons également que S. Vigneron [11] a montré l'influence déterminante de la teneur en eau sur la vitesse de cristallisation, pendant le dépôt de ces couches optimisées. L'interférence de l'eau avec la cristallogenèse de la couche suppose une forte adsorption.

Sous UV, puisque la désorption de l'eau fait également appel aux électrons promus dans la B.C., elle pourrait se trouver atténuée, pour les mêmes raisons et dans les mêmes proportions que celle de l'oxygène.

### **5.3 Evènements singuliers**

- Après des essais de désorption à d'autres longueurs d'ondes, ITO 81 (pauvre en O<sub>2</sub>) a fourni un résultat surprenant sous les tirs laser à 248 nm. Après les 50 premiers tirs nous avons obtenu :  $\Delta n = -3,0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (valeur finale attendue), mais  $\Delta n$  est passé à  $+1,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  après 950 tirs supplémentaires. Nous attribuons cette inversion de la variation de  $n$  à un début de désorption d'oxygène (à cœur ?). La désorption de l'eau a probablement été achevée par les 50 premiers tirs, sur une couche insuffisamment réhydratée après les essais précédents.

- Un autre type d'évènement mérite d'être signalé, bien qu'il se manifeste principalement par une chute de la mobilité  $\mu_H$ . Après plusieurs mois de stockage, à l'ambiante et à l'abri des UV, trois échantillons : ITO 85, 171, 387, riches en oxygène, ont montré une forte dégradation de leur résistance par carré  $R_s$ , avec des valeurs de  $\mu_H$  passées de  $\approx 17$  à  $\approx 3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , et des valeurs de  $n$  passées de  $\approx 3$  à  $\approx 0,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Dès la première exposition aux UV,  $R_s$  a repris un comportement "normal".

Nous avons de nouveau assisté, dans les cas présents, au franchissement de la transition de Mott, suite probablement à une lente diffusion de l'oxygène au cœur des couches. Mais, par rapport aux cas décrits § III-2.6 (ITO 376, 380), si l'échelle de temps est comparable, l'évolution s'est produite spontanément en sens inverse. Cette différence de sens est certainement due à l'absence totale d'UV sur toute la durée du stockage de ces derniers échantillons. Toutefois (compte tenu des délais) nous n'avons pas trouvé les conditions permettant de reproduire à volonté le phénomène.

Ainsi, l'évolution spontanée des couches riches en oxygène se ferait vers la stœchiométrie, car, compte tenu du coût énergétique élevé de la création d'une lacune en oxygène, le taux de lacunes "naturel" doit être extrêmement faible dans In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [31]. Ces constats ont deux implications :

- les faibles doses d'UV reçues au cours des manipulations sans précautions particulières (ou simplement à l'occasion des mesures, cf. ITO 376 figure VI-16) suffisent à créer quelques

lacunes en surface et à bloquer la réoxydation des couches déjà riches en oxygène. En effet, le taux de lacunes à cœur ne peut évoluer que très lentement à température ambiante; c'est donc plutôt avec un taux de lacunes en surface moyenné sur une longue période qu'il s'équilibre.

- tout se passe comme s'il n'y avait aucune adsorption d'eau sur les couches riches, ou du moins comme si, par une simple physisorption, l'eau n'avait pas d'influence sur  $n$ . Il a été noté que les surfaces des oxydes métalliques stœchiométriques et bien organisées étaient peu réactives vis-à-vis des gaz, et que les lacunes en oxygène étaient des sites actifs pour de nombreux types de chimisorption [32]. Or, l'un des mécanismes proposés de fixation de l'eau, schématisé *figure VI-15*, suppose justement la disponibilité d'un atome d'indium  $\text{In}_{\text{In}}$  nu en surface, peu probable avec une couche riche.

#### 5.4 Tableau récapitulatif

Le *tableau VI-3* présente un résumé des essais d'adsorption / désorption réalisés sur les couches élaborées à température ambiante, ainsi que les interprétations avancées dans ce chapitre.

*tableau VI-3 : résumé des adsorptions / désorptions et interprétations*

Couches : Essais :	ITO pauvre en O <sub>2</sub> (73, 81)	ITO optimisé (108, 166)	ITO riche en O <sub>2</sub> (85, 171, 376)
UV $\geq 3,4$ eV	désorption de H <sub>2</sub> O $\Delta n \ll 0$	désorption de H <sub>2</sub> O et départ O <sub>2</sub> en surface, compensation : $\Delta n = 0$	départ de O <sub>2</sub> en surface $\Delta n \gg 0$
UV 5 eV XMR	désorption de H <sub>2</sub> O $\Delta n \ll 0$ (puis lacunes O <sub>2</sub> , $\Delta n > 0$ )	désorption de H <sub>2</sub> O et départ O <sub>2</sub> en surface, compensation : $\Delta n = 0$	fort départ de O <sub>2</sub> en surface, (et du cœur ?) $\Delta n \gg \gg 0$
reprise (HR $\approx$ 40 %), après UV	reprise de H <sub>2</sub> O $\Delta n \gg 0$	reprise de H <sub>2</sub> O et de O <sub>2</sub> en surface, compensation $\Delta n = 0$	reprise de O <sub>2</sub> en surface, (reprise de O <sub>2</sub> interstitiel ?) $\Delta n \ll 0$
température 50°C, à l'air	non testé	désorption de H <sub>2</sub> O (?) et lente reprise de O <sub>2</sub> $\Delta n < 0$	reprise de O <sub>2</sub> bloquée par les UV pendant les mesures (?) $\Delta n \approx 0$
reprise (HR $\approx$ 40 %), après température	non testé	reprise de H <sub>2</sub> O et de O <sub>2</sub> en surface, compensation $\Delta n \approx 0$	non testé

#### 5.5 Couches recuites

La réponse de nos couches recuites aux cycles UV-reprise est de faible ampleur bien qu'elle semble aller dans le sens d'une très faible augmentation de  $n$  sous UV, (*i.e.* dans le sens d'une perte d'oxygène, *figure VI-12b*). De même, la variation  $\delta n$  après photoconduction (*tableau VI-1*) est relativement faible. Il est difficile d'avancer une interprétation sur la base de ces seules expériences. Nous noterons simplement quelques points qui brossent un tableau complexe (d'après la littérature) :

- une photoréduction par UV a été rapportée sur des couches microcristallines d' $\text{In}_2\text{O}_3$  pur [25].

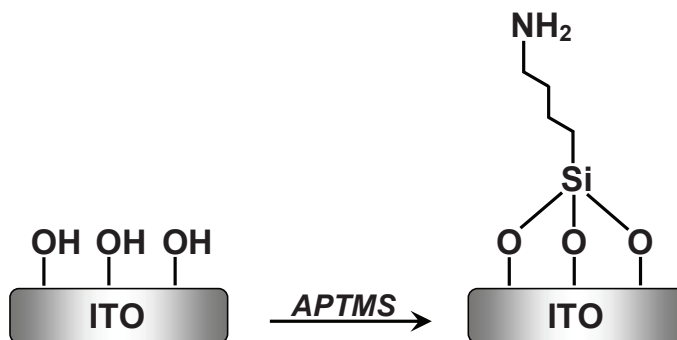


- les couches commerciales d'ITO (toujours "recuites" à température élevée) sont hydratées [20,29]. Les groupes –OH seraient plus nombreux, mais un peu moins fortement liés sur ITO que sur SiO<sub>2</sub> [33]. Un stockage prolongé à l'atmosphère provoquerait une hydrolyse en surface [34].
- certains auteurs [28,35,36] font état d'une ségrégation de l'étain (précipitation de SnO<sub>x</sub>) en surface, de manière analogue à la ségrégation aux joints de grains déjà évoquée (au § V-3.4).
- la surface des couches commerciales d'ITO est inhomogène, en particulier le rapport de concentration Sn/In [21,30,37].

## 6 Greffage moléculaire sur ITO

La présence de groupes hydroxyles en surface de l'ITO [38,39] fournit l'opportunité d'y coupler de nombreuses molécules ou radicaux, exemples : silanes, acides carboxyliques, acides phosphoniques, thiols, amines, organométalliques [33,40-44]. Ces chimies sont intéressantes pour améliorer les performances des Oleds [36,37], des cellules photovoltaïques organiques (OPV) [34,45], également pour réaliser des capteurs basés sur des guides d'ondes optiques électroactifs [21]. Le méthanol peut être fixé à basse température (130 K), sa désorption thermique permet de doser les groupes -OH initialement présents [33].

Des couches d'ITO, déposées dans notre laboratoire, avec nos paramètres optimisés, ont servi d'interfaces actives dans des dispositifs à Résonance de Plasmons de Surface (SPR) [46,47,48] (couplage avec le (3-aminopropyl)triméthoxysilane, APTMS), *figure VI-17*.



*figure VI-17 : silanisation d'une couche d'ITO avec l'APTMS, d'après V.G. Praig et al. [47]*

Généralement une étape de préparation par UV+ozone [33,43,47,48], par plasma d'air ou d'oxygène [21,29,30,34,37], ou par bombardement d'ions Ar<sup>+</sup> [21,30,42], permet de nettoyer les contaminations et de maximiser la couverture de l'ITO "par les –OH", avant l'étape de greffage.

Depuis deux ou trois décennies, les nettoyages par UV+ozone ou par plasma sont devenus classiques en technologies microélectroniques, car ils ont fait la preuve de leur efficacité. Dans la première technique, des radicaux libres O<sup>•</sup> et de l'ozone sont générés par les UV à partir de l'oxygène de l'air, à la pression atmosphérique [49]. Dans la seconde, le plasma créé dans un bâti à vide est naturellement riche en UV, et des espèces oxygénées actives sont également présentes. L'action très oxydante de l'ozone ou des radicaux libres d'oxygène, est ainsi associée à celle des UV, qui sont capables de provoquer des désorptions comme nous le voyons sur l'ITO, et de casser de nombreuses molécules organiques en donnant des produits plus volatils.

Pour M.G. Mason *et al.* [23], les traitements UV+ozone ou plasma tendent à saturer la surface en oxygène, et l'oxygène fixé montre un dipôle - $\delta$  vers l'extérieur. Pour V. Christou *et al.* [36], la surface se couvre d'espèces du type -OH<sup>•</sup>. C. Donley *et al.* [21] procèdent à la

chimisorption immédiatement après un plasma d'air pour obtenir la meilleure couverture possible.

Quoiqu'il en soit, l'étude que nous avons présentée dans ce chapitre nous permet d'avancer que les UV jouent un rôle clé dans ces procédés, en permettant le dégazage complet des surfaces (désorption d'eau *figure VI-14* : étape 3 → étape 2, et désorption d'oxygène *figure VI-13*). La surface serait alors uniformément terminée par des atomes métalliques. Devenue réactive, elle se réoxyderait "proprement", de manière uniforme.

Malgré un accord général sur la réactivité obtenue, il n'y a pas de consensus sur la nature exacte des espèces fixées en surface à l'issue de ces traitements (oxygènes, hydroxyles, eau physisorbée). Ceci n'est pas surprenant car :

- Les techniques de caractérisation utilisées (essentiellement XPS, UPS, angle de mouillage de l'eau) sont délicates à interpréter (déconvolution de pics), et susceptibles d'interférer (travail sous vide, présence d'UV).
- Comme nos expériences l'ont montré, le facteur temps est primordial, ainsi que la teneur en eau de l'atmosphère. En outre, comme l'atteste le cas de notre ITO optimisé, la stœchiométrie des couches et leur état de cristallisation ont également une forte influence.

Sur nos couches, la concentration en surface de molécules greffées a été dosée par une méthode d'absorption spectroscopique [48]. Puisque chaque molécule greffée (silane) utilise trois sites  $\text{In}_{\text{In}}$  (*figure VI-17*), le taux de couverture rapporté de  $(3,84 \pm 2,45) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  correspond au tiers du nombre de sites  $\text{In}_{\text{In}}$ , *i.e.*  $11,5 \cdot 10^{14}$  par  $\text{cm}^2$ , valeur proche de celle que nous avons obtenue lors des expériences de désorption de l'oxygène par laser à 5 eV (§ 5.1.1, *figure VI-11a*).

## **7 Activité photocatalytique**

Compte tenu des réactions de surface que nous avons mises en évidence avec l'eau et avec l'oxygène, il n'est pas surprenant que l'oxyde d'indium présente une activité photocatalytique dans la séparation de la molécule d'eau en  $\text{H}_2(\text{g})$  et  $\text{O}_2(\text{g})$ . Les positions des bandes de valence et de conduction encadrent les potentiels redox de l'eau (12,13) [50,51], et le matériau  $\text{In}_2\text{O}_3$  est suffisamment stable et conducteur.



Toutefois sa large bande interdite réduit son efficacité dans l'utilisation de la lumière solaire. Un dopage par de l'azote permet de le rendre absorbant à la lumière visible en réduisant la bande interdite à environ 2 eV [52]. Cette utilisation de  $\text{In}_2\text{O}_3$  est activement étudiée depuis peu, et les résultats expérimentaux semblent prometteurs.

*Nota* : après le dopage par l'étain, ou l'ajout d'autres oxydes divers à l'oxyde d'indium (*cf.* § I-1), dans l'espoir d'améliorer ses propriétés électriques, nous rencontrons ici des études de dopage anionique.

## **8 Conclusion**

En sélectionnant des conditions opératoires reproductibles, nous avons pu relier l'instabilité des couches d'ITO non optimisées, déposées à l'ambiante, avec la nature de leur

engazage. Nous avons constaté que l'adsorption d'eau ou d'oxygène modifiait la concentration de porteurs  $n$ , et donc la conductivité du matériau et ses propriétés optiques, à la manière des capteurs de gaz. Nous avons montré également comment l'exposition à de très faibles doses d'UV provoquait le dégazage des couches par le biais de la promotion de porteurs, de la Bande de Valence vers la Bande de Conduction.

Par contraste, l'immunité surprenante de l'ITO optimisé aux agents atmosphériques résulte, selon nous, à la fois d'un équilibre entre l'adsorption de l'eau et celle de l'oxygène, et de sa structure amorphe qui atténue l'action des UV. Soulignons au passage que cette immunité, conjointement avec ses bonnes caractéristiques électriques, et avec ses bonnes propriétés mécaniques (adhérence, dureté), fait de notre ITO optimisé, déposé à température ambiante, une alternative viable à l'ITO commercial.

Le rôle de l'étain dans nos couches semble marginal, avant recuit. Néanmoins, une comparaison avec des couches d'oxyde d'indium pur réalisées dans les mêmes conditions, simplifierait les analyses en supprimant un paramètre, et fournirait sans doute des confirmations utiles.

L'étude des adsorptions et désorptions nous a aidés à mieux comprendre la réactivité des surfaces d'ITO en général. Le greffage de nombreuses molécules sur ces surfaces est activement étudié. Le rôle des UV dans des procédés de nettoyage classiques sur des oxydes a été également clarifié. L'activité photocatalytique des couches d'oxyde d'indium est une autre illustration de cette réactivité de surface.

L'étude des surfaces et de leur réactivité est un domaine vaste et complexe. Jusqu'ici, la modification des propriétés électriques des couches par les réactions de surface ne semble pas avoir reçu beaucoup d'attention, à notre connaissance. Nous suggérons qu'elle offre un moyen complémentaire d'investigation de ces réactions.

## **Bibliographie du chapitre VI**

- <sup>1</sup> Machine d'alignement de masques et d'insolation en contact MJB3, Süss MicroTec AG, D 85748 Garching, manuel utilisateur : <http://www.mri.psu.edu/facilities/NNIN/media/Suss%20MJB-3%20Operator's%20Manual.pdf>
- <sup>2</sup> Spectre UV d'une lampe à vapeur de mercure haute pression : <http://www.exfo-xcite.com/downloads/Graphs/relative-output-120q-vs-hbo100.pdf>.
- <sup>3</sup> Radiomètre: Vilber Lourmat VLX-3W, F-77202 Marne-la-Vallée, avec cellule CX 365, mesure intégrée dans la bande 355 – 375 nm.
- <sup>4</sup> Bâti d'évaporation thermique Plassys ME 300, F-91630 Marolles-en Hurepoix, enceinte de 32 l, équipée d'une pompe turbomoléculaire Varian V 250 (250 l/s), vide de  $5.10^{-6}$  mbar généralement obtenu en  $\leq 45$  mn.
- <sup>5</sup> B. Sapoval et Cl. Hermann, *Physique des semiconducteurs*, collection X-Ellipses, ed. Marketing, Paris (1990), ch.7.
- <sup>6</sup> S.M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, John Wiley & sons New York, 2<sup>nd</sup> ed. (1981), ch. 1, ch. 12.
- <sup>7</sup> H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Masson, Paris, 4<sup>ème</sup> ed., (1998), ch. 1, § 1.5.2.
- <sup>8</sup> S. Pissadakis, L. Reekie, N.M. Zervas and J.S. Wilkinson, *Excimer laser inscribed submicron period relief gratings in InOx films and overlaid waveguides*, J. Appl. Phys., **95**, 4, (2004), pp. 1634-1641.
- <sup>9</sup> N. Bârsan and U. Weimar, *Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO<sub>2</sub> sensors in the presence of humidity*, J. Phys.: Condens. Matter, **15**, 20, (2003), pp. R813-R839.
- <sup>10</sup> Joint Committee on Powder Diffraction Standards, fiche n° 00-06-0416 : In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania).
- <sup>11</sup> S. Vigneron, *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain par pulvérisation cathodique à température ambiante*, Thèse de l'Université de Rennes 1, (2005).
- <sup>12</sup> S. Bhagwat and R.P. Howson, *Use of magnetron sputtering technique for the control of the properties of indium tin oxide thin films*, Surface and Coatings Technology, **111**, 2-3, (1999), pp. 163-171.
- <sup>13</sup> N. Bârsan, U. Weimar, *Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors*, Journal of electroceramics, **7**, 3, (2001), pp. 143-167.
- <sup>14</sup> W. Göpel, K.D. Schierbaum, *SnO<sub>2</sub> sensors: current status and future prospects*, Sensors and Actuators B, **26-27**, (1995), pp. 1-12.
- <sup>15</sup> V.S. Vaishnav, P.D. Patel, N.G. Patel, *Preparation and characterisation of indium tin oxide thin films for their application as gas sensors*, Thin Solid Films, **487**, 1-2, (2005), pp. 277-282.
- <sup>16</sup> V.S. Vaishnav, P.D. Patel, N.G. Patel, *Indium tin oxide thin films gas sensors for detection of ethanol vapours*, Thin Solid Films, **490**, 1, (2005), pp. 94-100.
- <sup>17</sup> A. Forleo, L. Francioso, M. Epifani, S. Capone, A.M. Taurino and P. Siliciano, *NO<sub>2</sub>-gas-sensing properties of mixed In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> thin films*, Thin Solid Films, **490**, 1, (2005), pp. 68-73.
- <sup>18</sup> G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, G. Rizzo, N. Pinna, N. Niederberger and J. Ba, *A study on the microstructure and gas sensing properties of ITO nanocrystals*, Thin Solid Films, **515**, 24, (2007), pp. 8637-8640.
- <sup>19</sup> O. Merdrignac-Conanec, Y. Bernicot and J. Guyader, *Humidity effect on baseline conductance and H<sub>2</sub>S sensitivity of cadmium germanium oxynitride thick film as gas sensors*, Sensors and Actuators B, **63**, (2000), pp. 86-90.
- <sup>20</sup> A. Helwig, G. Müller, G. Sberveglieri and M. Eickhoff, *On the low-temperature response of semiconductor gas sensors*, Journal of Sensors, (**2009**), art. ID: 620720, 17 p.
- <sup>21</sup> C. Donley, D. Dunphy, D. Paine, C. Carter, K. Nebesny, P. Lee, D. Alloway, and N.R. Armstrong, *Characterisation of indium-tin oxide interfaces using X-ray photoelectron spectroscopy and redox processes of chemisorbed probe molecule: effect of surface pretreatment conditions*, Langmuir, **18**, 2, (2002), pp. 450-457.
- <sup>22</sup> A. Casalot et A. Durupthy, *Chimie inorganique*, Hachette Supérieur, Paris, 3<sup>ème</sup> ed. (1996), ch. 25.
- <sup>23</sup> M.G. Mason, L.S. Hung, C.W. Tang, S.T. Lee, K.W. Wong and M. Wang, *Characterisation of treated indium-tin-oxide surfaces in electroluminescent devices*, J. Appl. Phys., **86**, 3, (1999), pp. 1688-1692.
- <sup>24</sup> B. Pashmakov, B. Claflin and H. Fritzsche, *Photoreduction and oxidation of amorphous indium oxide*, Solid State Commun., **86**, 10, (1993), pp. 619-622.
- <sup>25</sup> C. Xirouchaki, G. Kiriakidis, and T. F. Pedersen, *Photoreduction and oxidation of as-deposited microcrystalline indium oxide*, J. Appl. Phys. **79**, 12, (1996), pp. 9349-9352.

- <sup>26</sup> E. Gagaoudakis, M. Bender, E. Douloufakis, N. Katsarakis, E. Natsakou, V. Cimalla and G. Kiriakidis, *The influence of deposition parameters on room temperature ozone sensing properties of InO<sub>x</sub> films*, Sensors and Actuators B, **80**, (2001), pp. 155-161.
- <sup>27</sup> G. Heiland and D. Kohl, *Chemical Sensor Technology*, vol.1, ed. T. Seiyama, (Kodansha, Tokyo), ch.2, pp. 15-38.
- <sup>28</sup> J.C.C. Fan and J. B. Goodenough, *X-ray photoemission studies of Sn-doped indium oxide films*, J. Appl. Phys. **48**, 8, (1977), pp. 3524-3531.
- <sup>29</sup> F. Nüesch, E.W. Forsythe, Q.T. Le, Y. Gao and L.J. Rothberg, *Importance of indium tin oxide surface acidity/basicity for charge injection into organic materials based light emitting diodes*, J. Appl. Phys., **87**, 11, (2000), pp. 7973-7980.
- <sup>30</sup> M. Brumbach, P.A. Veneman, F.S. Marrikar, Th. Schulmeyer, A. Simmonds, W. Xia, P. Lee and N.R. Armstrong, *Surface composition and electrical and electrochemical properties of freshly deposited and acid-etched indium tin oxide electrodes*, Langmuir, **23**, 22, (2007), pp. 11089-11099.
- <sup>31</sup> Voir par exemple: L. Smart et E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, Masson, Paris, (1997), ch. 5.
- <sup>32</sup> V.E. Henrich and P.A. Cox, *Fundamentals of gas-surface interactions on metal oxides*, Applied Surface Science, **72**, 4, (1993), pp. 277-284.
- <sup>33</sup> W.J. Dauksher, K.J. Nordquist, D.P. Mancini, D.J. Resnick, J.H. Baker, A.E. Hooper, A.A. Talin, T.C. Bailey, A.M. Lemonds, S.V. Sreenivasan, J.G. Ekerdt and C.G. Wilson, *Characterisation of and imprint results using indium tin oxide-based step and flash imprint lithography templates*, J. Vac. Sci. Technol. B, **20**, 6, (2002), pp. 2857-2861.
- <sup>34</sup> N.R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kippelen, B. Domercq and S. Yoo, *Interface modification of ITO thin films : organic photovoltaic cells*, Thin Solid Films, **445**, 2, (2003), pp. 342-352.
- <sup>35</sup> Y. Shigesato, S. Takaki and T. Haranou, *Crystallinity and electrical properties of tin-doped indium oxide films deposited by DC magnetron sputtering*, Applied Surface Science, **48-49**, (1991), pp. 269-275.
- <sup>36</sup> V. Christou, M. Etchells, O. Renault, P.J. Dobson, O.V. Salata, G. Beamson and R.G. Egddell, *High resolution x-ray photoemission study of plasma oxidation of indium-tin-oxide thin film surfaces*, J. Appl. Phys., **88**, 9, (2000), pp. 5180-5187.
- <sup>37</sup> C. Carter, M. Brumbach, C. Donley, R.D. Hreha, S.R. Marder, B. Domercq, S. Yoo, B. Kippelen and N.R. Armstrong, *Small molecule chemisorption on indium-tin oxide surfaces : enhancing probe molecule electron-transfer rates and performance of organic light-emitting diodes*, J. Phys. Chem. B, **110**, 50, (2006), pp. 25191-25202.
- <sup>38</sup> T. Szörényi, L.D. Laude, I. Bertóti, Z. Kantor and Zs. Geretovszky, *Excimer laser processing of indium-tin-oxide films : an optical investigation*, J. Appl. Phys., **78**, 10, (1995), pp. 6211-6219.
- <sup>39</sup> K.L. Purvis, G. Lu, J. Schwartz and S.L. Bernasek, *Surface characterisation and modification of indium tin oxide in ultrahigh vacuum*, J. Am. Chem. Soc., **122**, 8, (2000), pp. 1808-1809.
- <sup>40</sup> G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, A. Berlin and G. Pagani, *Adsorption of ferrocene compounds on indium-tin-oxide electrodes. Enhancement of adsorption by decomposition of ferrocenium molecules by oxygen*, Langmuir, **14**, 7, (1998), pp. 1728-1733.
- <sup>41</sup> J. Schwartz, E.S. Galwalt, G. Lu, D.J. Milliron, K.L. Purvis, S.J. Woodson, S.L. Bernasek, A.B. Bocarly and S.K. VanderKam, *Organometallic at the interface with materials science*, Polyhedron, **19**, (2000), pp. 505-507.
- <sup>42</sup> A.R. Span, E.L. Bruner, S.L. Bernasek and J. Schwartz, *Surface modification of indium tin oxide by phenoxyltin complexes*, Langmuir, **17**, 3, (2001), pp. 948-952.
- <sup>43</sup> N. Karsi, Ph. Lang, M. Chehimi, M. Delamar and G. Horowitz, *Modification of indium tin oxide films by alkanethiol and fatty acid self-assembled monolayers : a comparative study*, Langmuir, **22**, 7, (2006), pp. 3118-3124.
- <sup>44</sup> F.S. Marrikar, M. Brumbach, D.H. Evans, A. Lebron-Paler, J.E. Pemberton, R.J. Wysocki and N.R. Armstrong, *Modification of indium-tin oxide electrodes with thiophene copolymer thin films : optimizing electron transfer to solution probe molecules*, Langmuir, **23**, 3, (2007), pp. 1530-1542.
- <sup>45</sup> H. Imahori, M. Kimura, K. Hosomizu, T. Sato, T.K. Ahn, S.K. Kim, D. Kim, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Araki, O. Ito and S. Fukuzumi, *Vectorial electron relay at ITO electrodes modified with self-assembled monolayers of ferrocene-porphyrin-fullerene triads and porphyrin-fullerene dyads for molecular photovoltaic devices*, Chem. Eur. J., **10**, (2004), pp. 5111-5122.
- <sup>46</sup> S. Szunerits, X. Castel and R. Boukherroub, *Preparation of electrochemical and surface plasmon resonance active interfaces : deposition of indium tin oxide on silver thin films*, J. Phys. Chem. C, **112**, 29, (2008), pp. 10883-10888.
- <sup>47</sup> V.G. Praig, G. Piret, M. Manesse, X. Castel, R. Boukherroub and S. Szunerits, *Seed-mediated electrochemical growth of gold nanostructures on indium tin oxide thin films*, Electrochimica Acta, **53**, (2008), pp. 7838-7844.



- <sup>48</sup> J. Niedziółka-Jönsson, F. Barka, X. Castel, M. Pisarek, N. Bezzi, R. Boukherroub and S. Szunerits, *Development of new localized surface plasmon resonance interfaces based on gold nanostructures sandwiched between tin-doped indium oxide films*, *Langmuir*, **26**, 6, (2010), pp. 4266–4273.
- <sup>49</sup> Appareil utilisé par W.J. Dauksher *et al.* et par J. Niedziółka-Jönsson *et al.* : Jelight UVO Cleaner 42, <http://www.jelight.com/uvo-ozone-cleaning.php>.
- <sup>50</sup> G. Charlot, *Les réactions chimiques en solution aqueuse*, Masson, Paris, 7<sup>ème</sup> ed., (1983), ch.1.
- <sup>51</sup> K.R. Reyes-Gil, Y. Sun, E. Reyes-Garcia and D. Raftery, *Characterisation of photoactive centers in N-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> visible photocatalyst for water oxidation*, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 28, (2009), pp. 12558-12570.
- <sup>52</sup> H. Sun, W. Fan, Y. Li, X. Cheng, P. Li and X. Zhao, *Origin of the visible photocatalytic activity of N-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : a quantum mechanical study*, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 7, (2010), pp. 3028-3036.



***Conclusion***

***Publications***



## Conclusion

Notre projet de recherche s'articulait en deux volets :

- caractériser les couches minces d'ITO déposées à température ambiante afin d'interpréter leur structure,
- étudier les effets sur ces couches des rayonnements UV, en fonction de la fluence. A forte fluence, notamment, nous recherchions un procédé de gravure par laser, permettant la réalisation de dispositifs électroniques, et nous souhaitions le comparer à une gravure chimique standard.

L'optimisation du procédé de dépôt des couches minces d'ITO à température ambiante a conduit à des conditions de pulvérisation cathodique particulièrement douces. Un réglage précis des paramètres (distance cible / substrat, densité de puissance de dépôt), et de la composition de l'atmosphère de pulvérisation (oxygène, vapeur d'eau), permet d'accéder à une structure majoritairement amorphe du matériau. Cependant, même dans ces conditions, la pulvérisation cathodique crée des germes de cristallisation dans la partie supérieure de la couche, non décelés par DRX. Pour des épaisseurs  $d_{ito}$  supérieures à 200 nm environ, le développement de ces germes limite l'épaisseur électriquement utilisable. Ils sont responsables également de l'orientation préférentielle des cristallites notée au recuit.

Nous avons mis en place sur site les moyens de caractérisation de nos couches. Les méthodes correspondantes ont été développées. Les difficultés, tant théoriques que pratiques, ont été traitées. Nous nous sommes efforcés d'étalonner nos appareils par comparaison avec d'autres laboratoires, et de quantifier les incertitudes de mesure.

Nous nous sommes particulièrement attachés à la compréhension et à l'exploitation des spectres de transmission UV-Visible et IR. Une technique simple et originale, suivant Hall et Van der Pauw, a permis de séparer les composantes  $n$  et  $\mu_H$  de la conductivité.

Les principaux paramètres mesurés sur nos couches minces d'ITO ont concerné leur épaisseur  $d_{ito}$ , leur coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$ , la largeur de bande interdite, optique  $E_{g-op}$ , et intrinsèque  $E_g$ , la résistance par carré  $R_s$ , la concentration de porteurs  $n$  et la mobilité de Hall  $\mu_H$ .

Nous avons pu relier ces caractéristiques optiques et électriques à la stœchiométrie et à la microstructure des couches. L'étude des propriétés de nos couches d'ITO optimisées a montré tout l'intérêt de ce matériau à l'état amorphe (et de l'oxyde d'indium amorphe). Nous avons confirmé que l'étain était alors inactif comme dopant. Cependant, il est apparu qu'une structure totalement amorphe offrait des performances comparables à celles d'une structure totalement polycristalline, généralement recherchée et utilisée industriellement pour l'ITO. Entre ces deux extrêmes, la dispersion des cristallites dans une matrice amorphe dégrade les propriétés électriques et rend plus délicate la gravure chimique.

Les valeurs typiques de  $E_{g-op}$  et  $E_g$ , se situent respectivement à 3,8 eV et 3,6 eV, en bon accord avec la littérature. Sur nos couches optimisées amorphes, avec une épaisseur



typiquement fixée à  $d_{\text{ito}} \approx 180$  à  $200$  nm, nous obtenons des valeurs proches des standards publiés pour des couches polycristallines (traitées à température élevée) :  $n \approx 3,5 \cdot 10^{20} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu_{\text{H}} \approx 31 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $R_{\text{s}} \approx 30 \text{ } \Omega/\square$ ; la résistivité atteint  $\rho = R_{\text{s}} \cdot d_{\text{ito}} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ . Dans les conditions optimisées, des épaisseurs  $d_{\text{ito}} \approx 0,7$  à  $1 \text{ } \mu\text{m}$  ont pu être réalisées en conservant une bonne transparence, ce qui a permis de réduire la résistance par carré à  $R_{\text{s}} \approx 10 \text{ } \Omega/\square$ .

Nos résultats nous ont permis d'avancer deux suggestions pour prolonger cette étude :

- afin de ralentir encore la tendance à une cristallisation trop rapide des couches, stabiliser l' $\text{In}_2\text{O}_3$  amorphe par l'introduction d'impuretés cationiques isoélectriques (Al, Ga).
- le noircissement des couches apparaît comme une limitation intrinsèque à la concentration de porteurs  $n$ . Il est donc préférable de travailler à l'amélioration de leur mobilité  $\mu_{\text{H}}$ .

Nous avons également mis en place, et caractérisé, un poste de traitement par lasers à excimères, ainsi qu'une source d'UV de plus large spectre (composante d'un poste de photolithographie). La structure de bande généralement admise de l'ITO permet un bon niveau de compréhension des interactions entre la lumière UV et les couches d'ITO (ou d'oxyde d'indium pur). En raison de la forte énergie de leurs photons, les lasers UV sont des outils de choix pour les travaux sur les OTC, dont la bande interdite est large. Nous avons pu examiner l'action des UV sur nos couches dans une très large gamme de fluence  $F$  ( $5 \cdot 10^{-2}$  à  $13 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), et à différentes longueurs d'ondes.

L'absorption des photons UV par la transition électronique de la BV à la BC représente le principal mode de couplage des UV à l'ITO. A l'échelle nanoseconde de la durée d'un tir laser, la conversion en chaleur de l'énergie absorbée par les électrons est immédiate. Des fluences faibles aux plus fortes, la distribution de température, dans l'épaisseur d'une couche et dans le temps, résulte de l'équilibre dynamique entre l'absorption des UV en profondeur (décrite par la loi de Beer-Lambert), et la conduction thermique vers le substrat.

Aux fortes fluences, un mécanisme d'ébullition explosive conduit à l'ablation de l'ITO. Par ablation, nous avons pu mettre en forme les couches minces, à  $248 \text{ nm}$  ( $F \approx 1 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) ou à  $308 \text{ nm}$  ( $F \approx 3 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Nous avons développé une technique simple de gravure dynamique par chevauchement de fenêtres, pour la réalisation de dispositifs électroniques avec une précision micrométrique.

A une fluence faible, vers  $F \approx 95 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ , et à  $\lambda = 308 \text{ nm}$ , nous avons obtenu un recuit complet de nos couches après un millier de tirs laser environ. Les résultats sur la concentration de porteurs  $n$ , et sur les propriétés optiques et mécaniques des couches, sont comparables à ceux d'un recuit standard. Mais nous n'avons pas pu éviter un faïençage nanométrique dû aux chocs thermiques. Cet inconvénient pourrait probablement être écarté à  $\lambda = 248 \text{ nm}$ , et avec des couches d'ITO déposées sur un substrat en matière plastique, par le jeu d'une dilatation thermique différentielle plus favorable.

Les couches d'ITO non optimisées se comportent comme des capteurs de gaz. C'est la source principale des instabilités de ces couches à l'ambiante. Sur les couches plus riches en oxygène que l'optimum, l'adsorption d'oxygène diminue la concentration de porteurs  $n$ , et donc la conductivité (certaines couches deviennent très isolantes). L'absorption d'eau sur les couches pauvres en oxygène augmente  $n$ . Au-dessus de  $3,4 \text{ eV}$  ( $\lambda \geq 365 \text{ nm}$ ), l'exposition aux UV à de très faibles fluences ( $50 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) provoque la désorption des gaz, et renverse les

variations de  $n$ . Il ne s'agit pas d'effets thermiques. De nouveau, les transitions électroniques de la BV à la BC permettent d'expliquer ces désorptions.

Par contraste, l'immunité de nos couches d'ITO optimisées, aux agents atmosphériques et aux UV de la lumière ambiante, apparaît surprenante. Les hypothèses d'une compensation parfaite, et d'une vitesse de recombinaison des porteurs plus élevée à l'état amorphe permettent de l'expliquer.

L'étude des adsorptions sur l'ITO a mis en évidence la grande réactivité de surface de ce matériau. Grâce aux groupes hydroxyles qui s'y fixent, il est possible d'y greffer de nombreuses molécules. Ce qui ouvre la voie à des applications prometteuses (amélioration des performances des Oleds, réalisation de capteurs).

Des couches minces d'ITO (et d'oxyde d'indium) ont également été utilisées comme photocatalyseurs dans des expériences de photolyse de l'eau. Dans cette application, la substitution partielle de l'oxygène par de l'azote renforce leur efficacité en réduisant la largeur de bande interdite.

Que ce soit pour caractériser les propriétés de nos couches minces d'ITO, ou pour les modifier, les rayonnements électromagnétiques, des rayons X à l'infrarouge, ont été au cœur de nos travaux. Ces derniers s'inscrivent ainsi, modestement, dans le vaste courant de recherche sur les interactions lumière – matière.



## Liste des publications, des communications, et des principaux documents rédigés

### Table des matières

1 Publications signées à l'Université de Rennes 1 .....	193
1.1. Publications .....	193
1.2. Brevet .....	193
1.3. Communications internationales .....	193
1.4. Communications nationales .....	194
2 Publications antérieures à 2002 .....	195
2.1. Publications .....	195
2.2. Brevets .....	196
2.3. Communication internationale .....	196
2.4. Communications nationales .....	196
2.5. Principaux rapports d'études, rédigés et/ou coordonnés .....	197





## **1 Publications signées à l'Université de Rennes 1**

### **1.1. Publications**

1.1.1 J. Hautcoeur, X. Castel, F. Colombel, R. Benzerga, M. Himdi, **G. Legeay**, E. Motta-Cruz, *Meshed metal films : towards high optical transparency and ultra-low sheet resistance*. Thin Solid Films, doi: 10.1016/j.tsf.2011.01.262, sous presse, (2011).

1.1.2 F. Colombel, X. Castel, M. Himdi, **G. Legeay**, S. Vigneron, E. Motta Cruz, *Ultrathin metal layer or/and ITO thin film : towards efficient transparent antennas*. IET Science, Measurement & Technology, **3**, (2009), pp 229-234.

1.1.3 **G. Legeay**, X. Castel, R. Benzerga, J. Pinel, *Excimer laser beam / ITO thin films interaction : from laser processing to surface reaction*. Phys. Stat. Sol. C, **5**, 10, (2008), pp. 3248-3254.

1.1.4 A.G. Moussavou, S. Députier, A. Perrin, R. Sauleau, X. Castel, **G. Legeay**, R. Benzerga, K. Mahdjoubi, M. Guilloux-Viry, *KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> ferroelectric thin films grown by pulsed laser deposition : structural characteristics and applications to microwave devices*. Phys. Stat. Sol. C, **5**, 10, (2008), pp. 3298-3303.

### **1.2. Brevet**

1.2.1. X. Castel, **G. Legeay**, J. Pinel, *Matériau multicouche transparent et conducteur et procédé de fabrication associé pour des applications dans les domaines des hyperfréquences et de l'optique*. Brevet WO 2009/000747, (31/12/2008).

### **1.3. Communications internationales**

1.3.1 X. Castel, F. Colombel, M. Himdi, **G. Legeay**, E. Motta Cruz, *Transparent conducting films for soft visual impact antennas : from processing to radioelectrical performances*. E-MRS 2009 Spring Meeting "European Material Research Society", 8-12 juin 2009, Strasbourg, France, (*communication orale*).

1.3.2 X. Castel, S. Vigneron, **G. Legeay**, *Room temperature deposition of ITO thin films for transparent electronic applications*. E-MRS 2009 Spring Meeting "European Material Research Society", 8-12 juin 2009, Strasbourg, France, (*communication orale*).

1.3.3 A.G. Moussavou, S. Députier, A. Perrin, R. Sauleau, X. Castel, **G. Legeay**, R. Benzerga, V. Laur, G. Tanné, F. Huret, K. Mahdjoubi, M. Guilloux-Viry, *KTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> based tunable stub resonators*. ECAPD 2008 "9<sup>th</sup> European Conference on Applications of Polar Dielectrics", 26-29 août 2008, Rome, Italie, (*communication orale*).

1.3.4 **G. Legeay**, X. Castel, R. Benzerga, *Interaction between pulsed laser beam and ITO thin films : effects of laser fluence parameter.*

E-MRS 2008 Spring Meeting “European Material Research Society”, 26-30 mai 2008, Strasbourg, France, (*communication orale*).

1.3.5 **G. Legeay**, X. Castel, R. Benzerga, A.G. Moussavou, R. Sauleau, M. Guilloux-Viry, *Laser processing for home-made photomask : application to tunable devices.*

E-MRS 2008 Spring Meeting “European Material Research Society”, 26-30 mai 2008, Strasbourg, France, (*communication par affiche*).

1.3.6 A.G. Moussavou, **G. Legeay**, R. Sauleau, S. Députier, X. Castel, A. Perrin, R. Benzerga, M. Guilloux-Viry, K. Mahdjoubi, *Tunable stub resonators on KTN ferroelectric thin films.*

EUCAP 2007 “2<sup>nd</sup> European Conference on Antennas and Propagation”, 11-16 novembre 2007, Edinburgh, UK, (*communication par affiche*) - Acte de colloque : session TuPA.013 (5 pages).

1.3.7 S. Vigneron, X. Castel, **G. Legeay**, J. Pinel, *Microtechnologie de l'oxyde semiconducteur ITO en couche mince.*

"3<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques et Technologiques Gabès/Cotes d'Armor", 7-9 mai 2003, Gabès, Tunisie, (*communication orale*) - Acte de colloque (3 pages).

#### **1.4. Communications nationales**

1.4.1 J. Hautcoeur, X. Castel, F. Colombel, M. Himdi, **G. Legeay**, E. Motta Cruz, *Films minces transparents et conducteurs pour antenne monopôle à forte efficacité.*

JCMM 2010 “11<sup>èmes</sup> Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux”, 31 mars - 2 avril 2010, Brest, France, (*communication orale*) – Acte de colloque : n°29, session O6-2 (4 pages).

1.4.2 X. Castel, F. Colombel, M. Himdi, **G. Legeay**, E. Motta Cruz, *Multicouches d'oxydes transparents et conducteurs pour application antennes monopôles à faible impact visuel.*

GDR ONDES / GT4 “Antennes & Circuits” - Journée thématique “Composants et modules en technologies céramiques et organiques : modélisation et réalisation”, 23 juin 2009, Paris, France, (*communication invitée*).

1.4.3 X. Castel, F. Colombel, M. Himdi, **G. Legeay**, E. Motta-Cruz, *Elaboration de films minces transparents et conducteurs pour application antennes planaires.*

JCMM 2008 “10<sup>èmes</sup> Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux”, 2-4 avril 2008, Limoges, France, (*communication orale*) – Acte de colloque : session 07-1 (3 pages).

1.4.4 A.G. Moussavou, **G. Legeay**, R. Sauleau, S. Députier, X. Castel, A. Perrin, R. Benzerga, M. Guilloux-Viry, K. Mahdjoubi, *Agilité de résonateurs à stub à base d'oxyde ferroélectrique KTN : influence du substrat.*

JCF 2007 “Journées Couches Minces Ferroélectriques”, 25-26 octobre 2007, Calais, France, (*communication orale*) - Acte de colloque : session C2 (2 pages).

1.4.5 A.G. Moussavou, **G. Legeay**, R. Sauleau, S. Députier, X. Castel, A. Perrin, R. Benzerga, M. Guilloux-Viry, K. Mahdjoubi, *Oxydes ferroélectriques KTN : applications à la reconfigurabilité de résonateurs à stub*.

GDR "Ondes", 21-23 novembre 2007, Pessac, France, (*communication par affiche*).

1.4.6 X. Castel, **G. Legeay**, T. Le Guillerm, J. Pinel, H. Rmili, J.M. Floc'h, R. Sauleau, M. Himdi, *Antennes embarquées*.

3<sup>èmes</sup> journées ITS "Système de Transports Intelligents", 15 et 16 juin 2006, St-Brieuc, France, (*communication par affiche*).

1.4.7 S. Vigneron, **G. Legeay**, X. Castel, L. Legendre, C. Le Paven, J. Pinel, *Matériaux en couche mince pour l'électronique embarquée*.

2<sup>èmes</sup> journées ITS "Système de Transports Intelligents", 3 et 4 juin 2004, St-Brieuc, France, (*communication par affiche*).

1.4.8 S. Vigneron, X. Castel, **G. Legeay**, J. Pinel, *Couches minces d'ITO élaborées par pulvérisation cathodique RF à température ambiante : influence de l'oxygène*.

2<sup>èmes</sup> journées ITS "Système de Transports Intelligents", 3 et 4 juin 2004, St-Brieuc, France, (*communication par affiche*).

1.4.9 S. Vigneron, X. Castel, **G. Legeay**, J. Pinel, *Propriétés des couches minces d'ITO : influence de la proportion d'oxygène*.

JCMM 2004 "8<sup>èmes</sup> Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux", 31 mars – 2 avril 2004, La Rochelle, France, (*communication orale*) - Acte de colloque (4 pages).

1.4.10 S. Vigneron, X. Castel, **G. Legeay**, J. Pinel, *Antenne transparente pour application télépéage*.

Séminaire ITS "Système de Transports Intelligents", 27 février 2004, Brest, France, (*communication orale*).

1.4.11 S. Vigneron, X. Castel, **G. Legeay**, J. Pinel, *Antenne transparente pour application en hyperfréquences*.

Congrès ITS "Système de Transports Intelligents", 4 juillet 2003, St-Brieuc, France, (*communication orale*).

1.4.12 T. Le Guillerm, S. Vigneron, X. Castel, **G. Legeay**, J. Pinel, *Elaboration in-situ de couches minces d'ITO par pulvérisation cathodique à température ambiante*.

JCMM 2002 "7<sup>èmes</sup> Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux", 20-22 mars 2002, Toulouse, France, (*communication orale*) - Acte de colloque : pp. 335-338.

## **2 Publications antérieures à 2002**

### **2.1. Publications**

2.1.1 P. Morillon, J.-Cl. Farcy, F. Gilbert, G. Hélias, **G. Legeay**, *Micro-usinage par laser pour interconnexions micro-électroniques*.

Annales de Physique 1/2, **22**, (février/avril 1997), pp. C1-237-244.

- 2.1.2 R. Dorbec (†), Y. Chable, P. Rault, P. Lavallée, **G. Legeay**, J.L. Playe, A. Grassat, *Appareillage d'hyperthermie à 13,56 MHz pour le traitement local des tumeurs profondes*. J. Eur. Radiotherm. T2, **3**, Masson, Paris, (1981), pp. 157-167.

## **2.2. Brevets**

- 2.2.1 **G. Legeay**, H. Ferrand, *Electronic circuit board employing thick-layer technology*. Brevet EP 0757388 (05/02/1997).
- 2.2.2 J. Lourdou, M. Jarreau, T. Jacqueminet, **G. Legeay**, *Antenna for portable radio apparatus*. Brevet EP 0642189 (08/03/1995).
- 2.2.3 R. Picault, **G. Legeay**, P. Morillon, *System of electrical components, of an interconnection network and of a base*. Brevet FR 2673073 (21/08/1992).
- 2.2.4 P. Morillon, B. Maurel, **G. Legeay**, *Coupling device between optical transmission elements*. Brevet EP 0416989 (13/03/1991).
- 2.2.5 P. Morillon, R. Calevo, **G. Legeay**, *Fibre-optic rotary switch*. Brevet FR 2634030 (12/01/1990).

## **2.3. Communication internationale**

- 2.3.1 Ch. Person, S. Perrot, L. Carre, S. Toutain, J.Ph. Coupez, **G. Legeay**, P. Morillon, *Ultra Low Cost Membrane Technology for Millimeter Wave Applications*. IEEE MTT-S International Microwave Symposium 1998, Baltimore, Maryland, 7-12 juin 1998, (*communication par affiche*) – Acte de colloque : symp. **3**, pp. 1835-1838.

## **2.4. Communications nationales**

- 2.4.1 P. Morillon, F. Gilbert, **G. Legeay**, *Micro-perçage de composants hybrides*. Workshop "Le Micro-usinage par laser", Club Nanotechnologie, Bordeaux Pessac, 18 juin 1996, (*communication invitée*).
- 2.4.2 P. Morillon, F. Gilbert, **G. Legeay**, *Micro-perçage de composants hybrides par laser*. Workshop "Micro-usinage par laser" IREPA-Lasers Strasbourg, janvier 1996, (*communication invitée*).
- 2.4.3 **G. Legeay**, *Applications industrielles des lasers dans le groupe Sagem*. Journée du Comité d'expansion Economique 22, Saint-Brieuc, décembre 1993, (*communication invitée*).
- 2.4.4 **G. Legeay**, *Technologie mixte pour Modules MultiChip à haute densité d'intégration*. Forum ISHM France sur la miniaturisation électronique, Paris, avril 1992, (*communication orale*).

## **2.5. Principaux rapports d'études, rédigés et/ou coordonnés**

2.5.1 Rapport de fin de contrat : *Réseau d'interconnexion à très haute densité*, (1997).

(Initiateur et coordinateur du projet, marché d'étude DRET/DGA. Participants : SAT/SAGEM à Dinan, MATRA Défense à Vélizy-Villacoublay, Dassault Electronique à Saint Cloud, LEST/ENS Télécom Bretagne à Brest, CELAR à Bruz).

2.5.2 Rapport de fin de contrat : *Logiciel de CAO thermique et équipements de caractérisation thermique*, (1997).

(Coordinateur du projet, marché d'étude DRET/DGA. Participants : SAT/SAGEM à Dinan, LAAS/CNRS à Toulouse, LEMTA à Nancy, et une PME : BSO-France à Plaisir).

2.5.3 Partie : *MCM, laser drilled via holes in organic dielectrics*, du rapport final du projet Eureka 462 "Pepite" (1993).

Ainsi que dix enveloppes Soleau, et quatre rapports d'études majeurs (confidentiels, non publiés), portant sur les technologies des détecteurs infrarouges, des fibres optiques, des circuits hybrides et hyperfréquences.

# ***Annexes***





# Annexe I

## Compléments sur les mesures électriques

### Table des matières de l'annexe I

1 Coefficient de température sur ITO 244 .....	5
2 Méthode des quatre pointes de Valdès : calcul du facteur correctif "a" pour un plan infini ..	5
3 Algorithme de calcul de la résistance par carré $R_s$ à partir des valeurs mesurées $R_A$ et $R_B$ dans la technique de van der Pauw .....	7
4 Exemple de feuille de calcul pour les déterminations de $R_s$ , $n$ et $\mu_H$ .....	8
5 Estimation des erreurs sur les déterminations de $R_s$ , $n$ et $\mu_H$ .....	9
Bibliographie de l'annexe I .....	10



## 1 Coefficient de température sur ITO 244

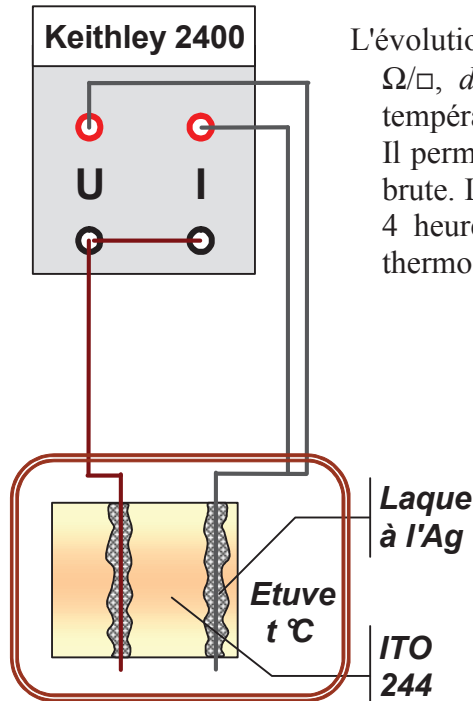


figure AI-1 : montage CT sur ITO 244

mesure a été fixée à 1 mA.

La résistance est de la forme :  $R = R_0 (1 + \gamma t)$  (figure AI-2). Le coefficient de température  $\gamma = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  est faiblement positif, comme attendu pour un semiconducteur dégénéré (pour un conducteur de type métallique,  $\gamma_{Cu} = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ).

L'amplitude des variations de température sur les postes de caractérisation électrique des couches est au maximum de  $\pm 5 \text{ °C}$  (18 / 28 °C). En généralisant à toutes les couches d'ITO, l'erreur correspondante est au maximum  $8,9 \cdot 10^{-4} \times 5 \approx \pm 0,5 \text{ %}$ . Nous la considérons donc négligeable devant les autres sources d'erreur.

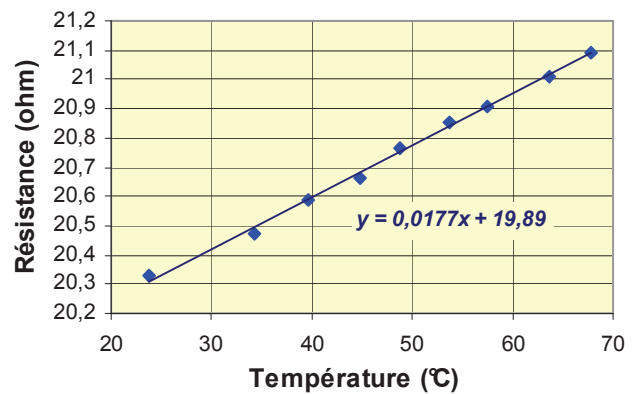


figure AI-2 : coefficient de température de ITO 244

## 2 Méthode des quatre points de Valdès : calcul du facteur correctif "a" pour un plan infini

J.L. Tessier et H. Brunet [1] fournissent une méthode de calcul astucieuse du coefficient correctif de résistance  $a$  (§ III-2.4), dans le cas où les dimensions du substrat sont grandes devant l'écartement  $x$  des pointes de touche. Le substrat est considéré comme un plan infini. L'épaisseur de la couche  $d$  est faible, et considérée comme négligeable devant ses dimensions horizontales (car la couche est mince). Sa résistivité  $\rho$  est supposée uniforme.

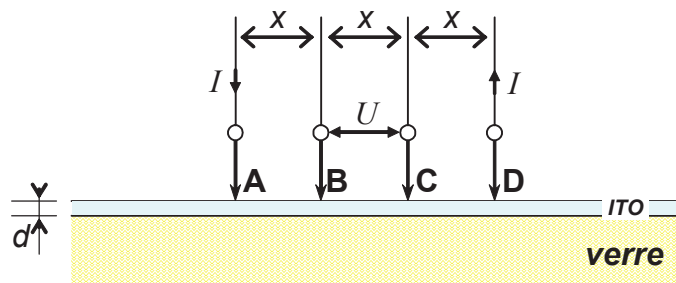


figure AI-3 : mesure à quatre pointes

Soient A et D les pointes extérieures, avec A : arrivée du courant  $I$ , D : sortie du courant  $I$  (figure AI-3). Soient B et C les deux pointes internes grâce auxquelles la différence de potentiel  $U = V_B - V_C$  est mesurée. Les pointes sont équidistantes, en prenant l'origine en A, les points B et C sont respectivement aux distances  $r_B = x$ ,  $r_C = 2x$ .

Comme la couche est mince, les lignes de courant deviennent très rapidement parallèles à la surface de la couche à partir de A (figure AI-4).

Dans un premier temps, imaginons que tout le courant qui rentre en A ne ressort pas par D, mais par le périmètre extérieur de la couche. Puisque l'on suppose les dimensions horizontales infinies, le courant se répartit alors suivant une symétrie radiale à partir de A, et les équipotentiels (normales aux lignes de courant) sont des portions de cylindres verticaux dont l'axe passe par A.

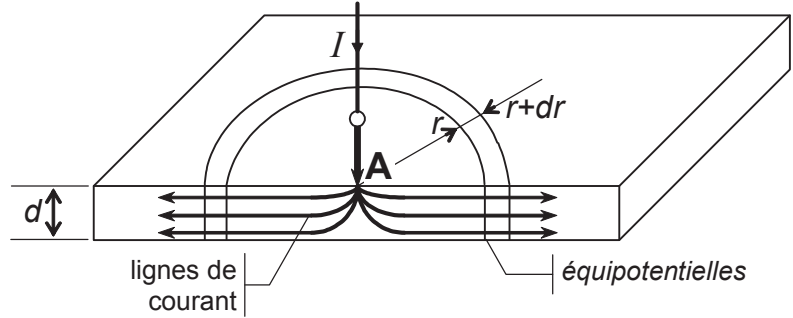


figure AI-4 : injection de courant par la pointe A

Soit  $J$  la densité de courant traversant une équipotentielle cylindrique de rayon  $r$ , on a :

$$J = I / S = I / 2\pi r d$$

La différence de potentiel  $U_{BC}$  entre B et C (figure AI-3) est :

$$U_{BC} = V_B - V_C = \int_B^C \vec{E} \cdot d\vec{l} = \int_B^C \vec{E} \cdot d\vec{r} \quad \text{or,} \quad \vec{J} = \sigma \vec{E} = \frac{1}{\rho} \vec{E} \quad \text{d'où :}$$

$$U_{BC} = \int_B^C \rho \vec{J} \cdot d\vec{r} = \int_B^C \frac{\rho}{2\pi r d} \vec{I} \cdot d\vec{r} = \int_x^{2x} \frac{\rho I}{2\pi d} \times \frac{dr}{r} = \frac{\rho I}{2\pi d} \ln \frac{2x}{x}, \quad \text{soit : } V_B - V_C = \frac{\rho I}{2\pi d} \ln 2$$

Considérons maintenant que l'on injecte dans les mêmes conditions un courant  $-I$  au point D qui ressort par le bord extérieur de la couche situé à l'infini. En prenant l'origine en D, les points B et C sont respectivement aux distances  $r_B = 2x$ ,  $r_C = x$ . Par un calcul analogue à celui effectué ci-dessus, on a :

$$V'_B - V'_C = \int_B^C \frac{\rho}{2\pi r d} (-\vec{I}) \cdot d\vec{r} = \int_C^B \frac{\rho \vec{I}}{2\pi r d} \cdot d\vec{r} = \int_x^{2x} \frac{\rho I}{2\pi d} \times \frac{dr}{r} = \frac{\rho I}{2\pi d} \ln 2$$

Superposons enfin les deux courants. Sur le périmètre de la couche (à l'infini), le courant total  $I + (-I)$  est nul. Au total, nous avons bien un courant  $I$  qui rentre en A et ressort en D.

La tension  $U$  entre B et C vaut alors :

$$U = V_B - V_C + (V'_B - V'_C) = \frac{\rho I}{2\pi d} \ln 2 + \frac{\rho I}{2\pi d} \ln 2 = \frac{\rho I}{\pi d} \ln 2$$

$$\text{d'où : } R_s = \frac{\rho}{d} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} = a_0 \frac{U}{I} = 4,532 \frac{U}{I}$$

Il faut souligner que ce résultat n'est correct que pour une couche de dimensions latérales grandes par rapport à la distance  $x$  entre les pointes.

L.J. van der Pauw [2,3] (cf. § III-3.4) a donné une méthode plus générale, où les positions des quatre points et la forme de la couche peuvent être quelconques, pourvu que la couche soit continue. Le dispositif à quatre pointes ci-dessus peut alors être considéré comme un cas particulier de la méthode de van der Pauw.

### **3 Algorithme de calcul de la résistance par carré $R_s$ à partir des valeurs mesurées $R_A$ et $R_B$ dans la technique de van der Pauw**

L'équation de van der Pauw (relation (13) § III-3.4.1) s'écrit :

$$\exp(-\pi R_A / R_s) + \exp(-\pi R_B / R_s) = 1$$

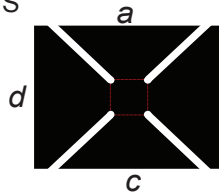
où  $R_A$  et  $R_B$  sont les "résistances" mesurées. Elle peut être résolue numériquement pour  $R_s$  à l'aide de la routine suivante, recopiée de la référence [4]:

- calcul de la valeur initiale de  $z_i$  :  $z_0 = 2 \ln 2 / [\pi(R_A + R_B)]$
- calcul de la  $i^{\text{ème}}$  itération de  $y_i = 1 / \exp(\pi z_{i-1} R_A) + 1 / \exp(\pi z_{i-1} R_B)$
- calcul de la  $i^{\text{ème}}$  itération de  $z_i$  :
$$z_i = z_{i-1} - [(1 - y_i) / \pi] / [R_A / \exp(\pi z_{i-1} R_A) + R_B / \exp(\pi z_{i-1} R_B)]$$
- arrêt des calculs quand  $(z_i - z_{i-1}) / z_i < \delta$ , où  $\delta$  est un seuil prédéterminé (par exemple :  $\delta = 0,05 \%$ )
- alors :  $R_s = 1 / z_i$ .



**4 Exemple de feuille de calcul pour les déterminations de  $R_s$ ,  $n$  et  $\mu_H$** 

ITO n°: **166/ab** Date : 11/01/2006 opérateur : GL  
 % O2 optimisé 14h 05  
 Report valeurs mesurées :  
 ép.  $d$  (nm) = **197,2**  $R$  carré ( $\Omega$ ) = **29,6**

**Mesures sur ITO, géométrie de Van der Pauw (méth. ASTM)**Masque 2x2 mm<sup>2</sup>, fichier Hall06.OMS
 température de la pièce:  
 °C

1) Vérification de la résistance par carré, (Keithley 2400, mode 4W auto)

formule standard :  $R_{\text{carré}} = (\pi/2 \ln(2)) * (R_A + R_B)$  puis itérations

Ida (mA)=	1	Ucb (mV)=	6,37	$R_A (\Omega) =$  6,39
Iad (mA)=	1	Ubc (mV)=	6,40	
Ibc (mA)=	1	Uad (mV)=	6,39	
Icb (mA)=	1	Uda (mV)=	6,39	
Icd (mA)=	1	Uba (mV)=	6,50	$R_B (\Omega) =$  6,49
Idc (mA)=	1	Uab (mV)=	6,48	
Iab (mA)=	1	Udc (mV)=	6,49	
Iba (mA)=	1	Ucd (mV)=	6,49	

itération 1: itération 2:

$z_0 =$   
 3,43E-02  
 $y_1 =$   
 1,00E+00  
 $z_1 =$   
 3,43E-02  
 $(z_1 - z_0)/z_1 =$   
 2,17E-05  
 <0,0005?

$y_2 =$   
 1,00E+00  
 $z_2 =$   
 3,43E-02  
 $(z_2 - z_1)/z_2 =$   
 1,64E-10  
 <0,0005?

 $R$  carré ( $\Omega$ ) = **29,2** rapport : 0,99
2) Effet Hall  $\mu_H = ((U_{ac2}/I_{bd2}) - (U_{ac1}/I_{bd1})) / ((B_2 - B_1) * R_{\text{carré}})$  $n = -(B_2 - B_1) / (q * d * ((U_{ac2}/I_{bd2}) - (U_{ac1}/I_{bd1})))$ Vérification  $B$  mesuré pour 1 bobines = 1,20 A : 1,38 T (1,3 - 1,4 T)Après étalonnage à Rennes (26/11/02) on prend  $B = \pm 1,53$  T

$B_2$ (Tesla) = 1,53		$B_1$ (Tesla) = -1,53		$\mu_H$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$n$ (cm <sup>-3</sup> )
$I_{bd2}$ mA	$U_{ac2}$ mV	$I_{bd1}$ mA	$U_{ac1}$ mV		
10	-2,62	10	0,48	34,70	3,13E+20
-10	2,54	-10	-0,55	34,61	3,13E+20
$I_{ac2}$ mA	$U_{db2}$ mV	$I_{ac1}$ mA	$U_{db1}$ mV		
10	-0,53	10	2,56	34,62	3,13E+20
-10	0,48	-10	-2,62	34,66	3,13E+20
moyennes :				<b>34,65</b>	<b>3,131E+20</b>

Remarques :

écarts types: 0,10% 0,10%

 après 2 j en salle jaune  
 avant 1 h sous UV 365 nm + filtre 435 nm

## **5 Estimation des erreurs sur les déterminations de $R_s$ , $n$ et $\mu_H$ par la technique de van der Pauw**

Les mesures primaires sont : l'épaisseur  $d$ , le champ magnétique  $B$ , les intensités en courant  $I$ , les tensions  $U$ .

- *erreur sur  $d$  :*

La majorité des épaisseurs a été mesurée au profilomètre à Saint Briec ou à Rennes, avec une erreur estimée au pire à 4 nm sur 200 nm, soit  $\pm 2 \%$  (cf. § III-1.2). D'autres ont été mesurées uniquement par interférométrie optique, l'erreur est estimée à 10 nm sur 200 nm, soit  $\pm 5 \%$ .

- *erreur sur  $B$  :*

A l'intensité fixe de 1,20 A alimentant les bobines magnétiques, la dispersion des contrôles au teslamètre est de  $\pm 30$  mT sur environ 1350 mT (2%). Mais l'adoption d'une valeur fixe  $|B| = 1,53$  T a réduit la dispersion des résultats finaux (cf. § III-3.6). La dispersion des lectures de  $B$  est donc due principalement aux aléas de positionnement de la sonde du teslamètre. L'erreur sur l'intensité des bobines  $I_e$  est  $< 0,2 \%$  (cf. § III-3.5), et son effet est encore minoré sur  $B$  puisque on se place au début de la saturation de la courbe d'aimantation (figure III-9). Il reste d'éventuelles variations mécaniques de l'entrefer. Pour les calculs, on prendra une erreur de  $\pm 1 \%$  sur la valeur de  $B$  (à multiplier par deux suite au changement de polarité).

- *erreurs sur  $R_s$  et sur les "résistances transverses"  $R = U_{ac} / I_{bd}$  :*

L'intensité  $I$  est toujours imposée à une valeur fixe par la source (Keithley 225 ou 2400). L'erreur sur ce paramètre est donc celle de la source et est considérée comme négligeable.

Les lectures de tension  $U$  (en mV) sont quelquefois (mais rarement) peu stables, en particulier sur les couches très résistives. Nous sommes alors obligés de réduire au maximum le courant de mesure, de sorte que l'on utilise l'extrémité la plus faible de la gamme du voltmètre, et que le 3<sup>ème</sup> chiffre oscille. L'erreur est difficile à apprécier à partir de telles lectures, elle est de quelques %. Les mesures trop dispersées sont écartées.

Cependant, sur une même couche, la dispersion des mesures de  $R_s$  par van der Pauw est inférieure à  $\pm 2,5 \%$  (après calculs). Par ailleurs, l'écart avec les mesures sous pointes est de 1 à 3%, mais une partie de cet écart est imputable à la différence de position sur le substrat. Il semble raisonnable d'estimer à  $\pm 2,5 \%$  l'erreur sur  $R_s$ .

Pour les résistances transverses (du type  $R = U_{ac} / I_{bd}$ ) qui rentrent dans les calculs de  $n$  et  $\mu_H$ , il semble exagéré de cumuler les erreurs sur les deux mesures correspondant à un simple changement de polarité de  $B$ . Nous retiendrons une erreur totale de  $\pm 3 \%$  pour un couple de valeurs.

- *erreurs globales estimées :*

Nous avons obtenu :  $\Delta R_s / R_s = \pm 2,5 \%$

De la formule (III-17) :  $n = \frac{B_1 - B_2}{ed[(U_{ac2}/I_{bd2}) - (U_{ac1}/I_{bd1})]}$  nous tirons :

$$\Delta n / n = 2\Delta B / B + \Delta d / d + 2\Delta R / R = 2 \% + 2 \% + 3 \% ; \quad \Delta n / n = \pm 7 \% .$$

De la formule (III-18) :  $\mu_H = \frac{(U_{ac2}/I_{bd2}) - (U_{ac1}/I_{bd1})}{R_S(B_2 - B_1)}$  nous tirons :

$$\Delta\mu_H / \mu_H = 2\Delta R / R + \Delta R_S / R_S + 2\Delta B / B = 3 \% + 2,5 \% + 2 \% ; \quad \Delta\mu_H / \mu_H = \pm 7,5 \% .$$

Il faut remarquer que le fait de prendre la moyenne de quatre déterminations améliore les mesures de  $n$  et  $\mu_H$ . Les écarts types calculés automatiquement par le tableur (cf. A1-4) permettent en outre d'apprécier leur qualité. Les écarts sont très généralement inférieurs à 1 %. Les mesures provenant de déterminations dispersées de plus de 7 à 8 % ont été écartées.

Notons que I. Hamberg et C.G. Granqvist [5] estiment à  $\pm 12,5 \%$  la précision sur  $n$  et à  $\pm 7,5 \%$  la précision sur  $\mu_H$ , précisions dégradées par la taille non nulle des contacts.

### **Bibliographie de l'annexe I**

---

<sup>1</sup> J.L. Teyssier et H. Brunet, *Introduction à la physique des matériaux conducteurs et semi-conducteurs*, Dunod, Paris, (1992), ch.9.

<sup>2</sup> L.J. van der Pauw, *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*, Philips Res. Repts., **13**, 1, (1958), pp. 1-9.

<sup>3</sup> L.J. van der Pauw, *A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*, Philips Tech. Rev., **20**, 8, (1958-1959), pp. 220-224.

<sup>4</sup> Notice du National Institute of Standards and Technology (mise à jour 19/01/2001): *IV Algorithm example*, <http://www.eeel.nist.gov/812/samp.htm> .

<sup>5</sup> I. Hamberg, C.G. Granqvist, *Evaporated Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films : basic optical properties and applications to energy-efficient windows*, J. Appl. Phys., **60**, 11, (1986), pp. R123-R159.

## Annexe II

### Manipulations du faisceau laser et des tables X-Y

#### Table des matières de l'annexe II

1 Station de travail pour lasers à excimères .....	13
1.1 Lentilles utilisées.....	13
1.2 Mouvements M, P, Z de la tête optique .....	13
1.2.1 Le mouvement M .....	13
1.2.2 Le mouvement Z .....	14
1.2.3 Le mouvement P.....	14
1.3 Procédure d'étalonnage des lentilles.....	15
1.3.1 Relations.....	15
1.3.2 Procédure.....	15
1.3.3 Résultats .....	16
2 Etalonnages et calculs de fluence.....	17
3 Réalisation de motifs complexes.....	19
Bibliographie de l'annexe II .....	22



## **1 Station de travail pour lasers à excimères**

La station de travail Optec [1] a été sommairement décrite au § IV.1.2 (figures IV-1 et IV-5). Un masque réglable intercepte le faisceau laser. Le banc d'optique est construit autour d'une lentille de projection, chargée de former sur l'échantillon une image réduite d'un masque. Le fonctionnement de la station est décrit dans la notice Optec [2]. Nous nous proposons ici de détailler les étalonnages, les calculs de fluence, et les déplacements X-Y des tables.

### **1.1 Lentilles utilisées**

Un jeu de trois lentilles a été utilisé :

- une lentille simple, de distance focale nominale 175 mm, permet de réaliser des rapports de réduction  $R_d$  de 1,5 à 4,5. Comme le faisceau ne traverse que deux dioptries, les pertes de Fresnel restent limitées et la lentille n'a pas reçu de traitement antireflet. Elle sert donc indifféremment pour les deux longueurs d'onde de travail ( $\lambda = 308$  nm,  $\lambda = 248$  nm).
- une lentille constituée de cinq éléments, traités pour  $\lambda = 308$  nm, permet des valeurs de réduction  $R_d$  de 5 à 11.
- une lentille constituée de cinq éléments, traités pour  $\lambda = 248$  nm, permet des valeurs de réduction  $R_d$  de 5 à 11.

Toutes les montures sont ouvertes au diamètre 24 mm.

### **1.2 Mouvements M, P, Z de la tête optique**

La tête optique est un banc d'optique motorisé et replié (figures IV-5 et AII-1). Une lentille épaisse de projection, de plans principaux H et H' (éventuellement confondus en O, si elle est considérée comme mince) forme sur l'échantillon (fixe) l'image A'B' d'un masque AB (fixe) éclairé par le faisceau laser. Les longueurs réglables des bras optiques  $\overline{HA}$  et  $\overline{H'A'}$  permettent d'ajuster le taux de réduction du masque (zoom) :

$$R_d = \frac{-\overline{AB}}{\overline{A'B'}} = \frac{-1}{\gamma} = \frac{-\overline{HA}}{\overline{H'A'}} \quad (1)$$

La figure AII-1 présente le trajet optique entre le masque (en AB) et l'échantillon posé sur la table, ainsi que les mouvements M, P, et Z (déplacements positifs dans le sens des flèches).

#### **1.2.1 Le mouvement M**

Il ajuste la position du couple de miroirs supérieurs par rapport à la platine Z. Pour Z et P fixés, M modifie  $\overline{HA}$ , et donc aussi  $\overline{H'A'}$ , par conjugaison. Le zéro de M est en haut du schéma (figure AII-1,  $|\overline{HA}|$  est alors maximum).



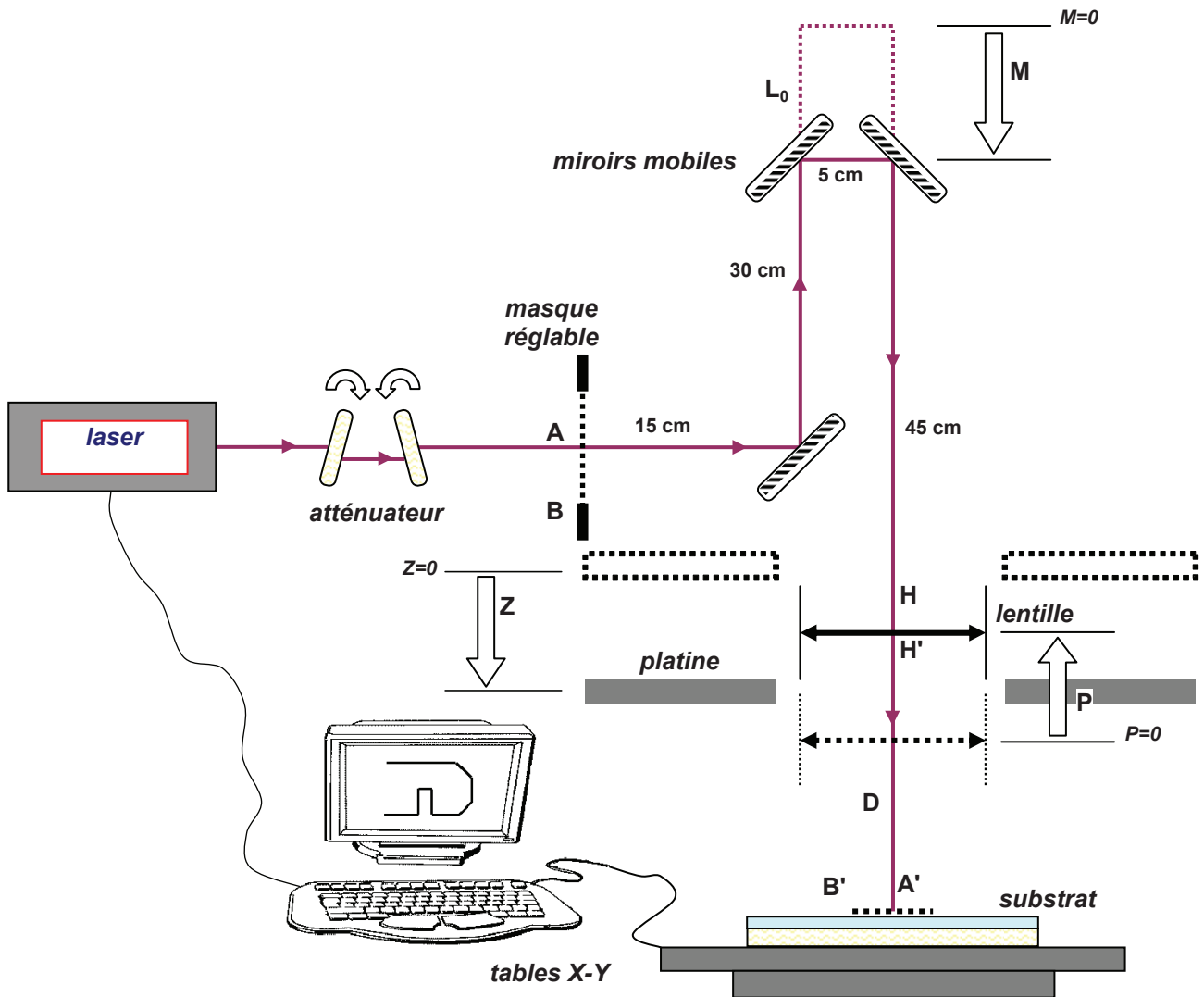


figure AII-1 : schéma de la tête optique de la station Optec; les dimensions indiquées sont approximatives

### 1.2.2 Le mouvement Z

Il permet de compenser les différentes épaisseurs des substrats placés sur la table. Il agit sur la platine inférieure de la tête optique qui supporte en particulier la caméra latérale. Lorsque l'observation avec la caméra latérale est nette, Z est correctement réglé. Le zéro de Z est en haut.

Z entraîne dans le même mouvement la lentille HH', son moteur, et tout son mécanisme. Mais quand Z bouge, le moteur P n'agit pas et le compteur P ne varie pas.

Z entraîne également le couple M de miroirs supérieurs et leur mécanisme, mais dans un déplacement de rapport  $\frac{1}{2}$ . Quand Z bouge, le moteur M n'agit pas et le compteur M ne varie pas.

Ainsi P, la distance  $\overline{HA}$ , et donc aussi  $\overline{H'A'}$ , sont conservés quand Z varie. Tout se passe comme si la table était animée d'un mouvement  $-Z$ .

### 1.2.3 Le mouvement P

Il ajuste la hauteur de la lentille HH' par rapport à la platine Z, pour prendre en compte des valeurs différentes de  $\overline{H'A'}$ . Une fois Z fixé (par la caméra latérale), P fixe la position de

l'image A'B' pour qu'elle coïncide avec la face supérieure de l'échantillon. Le zéro de P est en bas ( $\overline{H'A'}$  est minimum).

Nota : quand P varie, Z et M restant fixes,  $\overline{HA}$  varie, et donc, par conjugaison,  $\overline{H'A'}$  varie aussi.

### 1.3 Procédure d'étalonnage des lentilles

#### 1.3.1 Relations

D'après les conventions ci-dessus, nous avons les relations suivantes (orientation dans le sens de propagation du faisceau laser) :

$$\overline{H'A'} = P + D \quad (2) \quad (D : \text{constante machine})$$

$$\text{Si } M = 0, \overline{AA'} = L_0 \Rightarrow \overline{AA'} = L_0 - 2M \quad (3) \quad (L_0 : \text{constante machine})$$

$$\overline{HA} = \overline{HH'} + \overline{H'A'} + \overline{A'A} \Rightarrow \overline{HA} = I + P + D - L_0 + 2M \quad (4) \quad (I = \overline{HH'} \text{ est "l'interstice", une constante de la lentille épaisse})$$

$f'$  est la distance focale image de la lentille de projection, à la longueur d'onde de travail. D'après les relations de Descartes pour les systèmes centrés :

$$\gamma = \frac{-1}{R_d} = \frac{\overline{H'A'}}{\overline{HA}} \quad (1)$$

avec  $\gamma$  le grandissement, et  $R_d$  le taux de réduction,

$$\text{et : } \frac{1}{\overline{H'A'}} = \frac{1}{\overline{HA}} + \frac{1}{f'} \quad \text{d'où : } \frac{1-\gamma}{\overline{H'A'}} = \frac{1}{f'} \quad \text{et : } \overline{H'A'} = (1-\gamma)f' \quad (5),$$

$$\text{d'où : } P = (1-\gamma)f' - D^\dagger \quad \text{ou encore : } \boxed{P = \left(\frac{R_d+1}{R_d}\right)f' - D} \quad (6)$$

$$\text{de même, } \frac{1}{\overline{H'A'}} - \frac{1}{\overline{HA}} = \frac{1}{f'} \quad \text{d'où : } \frac{1}{\overline{HA}} \left(\frac{1}{\gamma} - 1\right) = \frac{1}{f'} \quad \text{et : } \overline{HA} = \left(\frac{1}{\gamma} - 1\right)f' \quad (7),$$

$$\text{or : } \overline{HA} = 2M + P + D - (L_0 - I) \quad (4), \quad \text{d'où : } 2M = \left(\frac{1}{\gamma} - 1\right)f' - P - D + (L_0 - I),$$

$$\text{et : } 2M = f' \left[ \left(\frac{1}{\gamma} - 1\right) - (1-\gamma) \right] + D - D + (L_0 - I), \quad 2M = f' \left( \frac{\gamma^2 - 2\gamma + 1}{\gamma} \right) + (L_0 - I)$$

$$\text{d'où : } 2M = (L_0 - I) + \frac{(\gamma-1)^2}{\gamma} f'^{\ddagger}; \quad \text{ou encore : } \boxed{2M = (L_0 - I) - \frac{(R_d+1)^2}{R_d} f'} \quad (8)$$

#### 1.3.2 Procédure

La procédure d'étalonnage conseillée par Optec consiste à fixer Z par mise au point de la caméra latérale, pour chaque M (avec quelques tirs), rechercher P qui permet d'imprimer une image nette sur un substrat d'essai (exemple : une feuille de Kapton<sup>®</sup> adhésif), et mesurer le  $R_d$  obtenu sous un microscope.

<sup>†</sup> Identique à la relation (3) de la note de calcul OPTTEC [3], avec  $\gamma = -G$ .

<sup>‡</sup> Identique à la relation (4) de la note de calcul OPTTEC [3], avec  $M = -M$ ,  $\gamma = -G$ ,  $L_0 - I = L$ .

En variant  $M$  et en reprenant la procédure, deux séries numériques sont obtenues :  $P = f(R_d)$ , et  $M = g(R_d)$ , à identifier aux relations (6) et (8). Chacune des deux relations contient 2 des 3 paramètres  $f'$ ,  $D$  et  $L = (L_0 - I)$  à déterminer pour un étalonnage complet. Or, deux optimisations séparées conduiront à deux "meilleurs fits" distincts pour  $f'$ . Pour sortir de ce dilemme, nous avons utilisé la méthode suivante :

A chaque couple de valeurs expérimentales ( $R_d$ ,  $P$ ), correspond en principe une infinité de couples ( $D$ ,  $f'$ ) (relation 6). Si nous fixons  $f'$  arbitrairement, nous pouvons calculer par (6) une valeur "expérimentale" de  $D$  :

$$D = \left( \frac{R_d + 1}{R_d} \right) f' - P \quad (6)$$

Pour l'ensemble des mesures effectuées, à une même valeur arbitrairement affectée à  $f'$  correspondent alors une valeur moyenne de  $D$  et un écart type. Cet écart type provient de plusieurs sources

- la dispersion sur les valeurs expérimentales de  $P$  et de  $R_d$ , qui provient d'erreurs de mesures indépendantes de  $f'$ ,
- le mauvais fit de la courbe  $P = f(R_d)$  si la valeur choisie pour  $f'$  n'est pas optimum.

La bonne valeur de  $f'$  sera celle qui fournira la dispersion minimum sur la constante  $D$  pour l'ensemble des couples ( $R_d$ ,  $P$ ). La dispersion résiduelle sera alors purement expérimentale, elle pourra être améliorée en augmentant le nombre de mesures. Le tableur Excel fournit la fonction "écart type" et l'outil d'itération "valeur cible" (= 0) qui permettent de minimiser la dispersion sur  $D$  en ajustant  $f'$ .

De même, à chaque couple expérimental ( $R_d$ ,  $M$ ), correspond une infinité de couples ( $L$ ,  $f'$ ). Cependant, si l'on considère l'expression de  $L$  en fonction de  $R_d$  :

$$L = \frac{(R_d + 1)^2}{R_d} f' + 2M \quad (8)$$

pour  $f'$  fixé arbitrairement, l'erreur sur  $L$  contient une part d'erreur expérimentale sur  $R_d$  ( $M$  est une donnée dans la procédure) et une part d'erreur systématique due à la valeur erronée de  $f'$  (mauvais fit de la courbe  $M = g(R_d)$ ).

La bonne valeur de  $f'$  sera celle qui fournira la dispersion minimale sur la constante  $L$  pour l'ensemble de tous les couples ( $R_d$ ,  $M$ ). La dispersion résiduelle sera alors purement expérimentale.

Mais, comme il est remarqué dans la notice Optec [3], deux itérations sur  $D$  et sur  $L$  conduisent généralement à 2 valeurs différentes de  $f'$ , à cause des erreurs expérimentales. Nous avons choisi une approche plus simple que celle préconisée dans la notice Optec : nous ajustons  $f'$  en minimisant la somme pondérée des 2 écarts types sur  $D$  et  $L$ .

### 1.3.3 Résultats

Le tableau AII-1 regroupe les résultats des étalonnages effectués, les valeurs des constantes obtenues ont été inscrites dans le programme informatique de gestion de la station. Il permet de régler automatiquement  $M$  et  $P$  pour un taux de réduction  $R_d$  demandé. A titre d'exemple, la figure AII-2 présente le graphe des relations  $P = f(R_d)$  et  $M = g(R_d)$  pour la lentille 5 éléments, 248 nm.

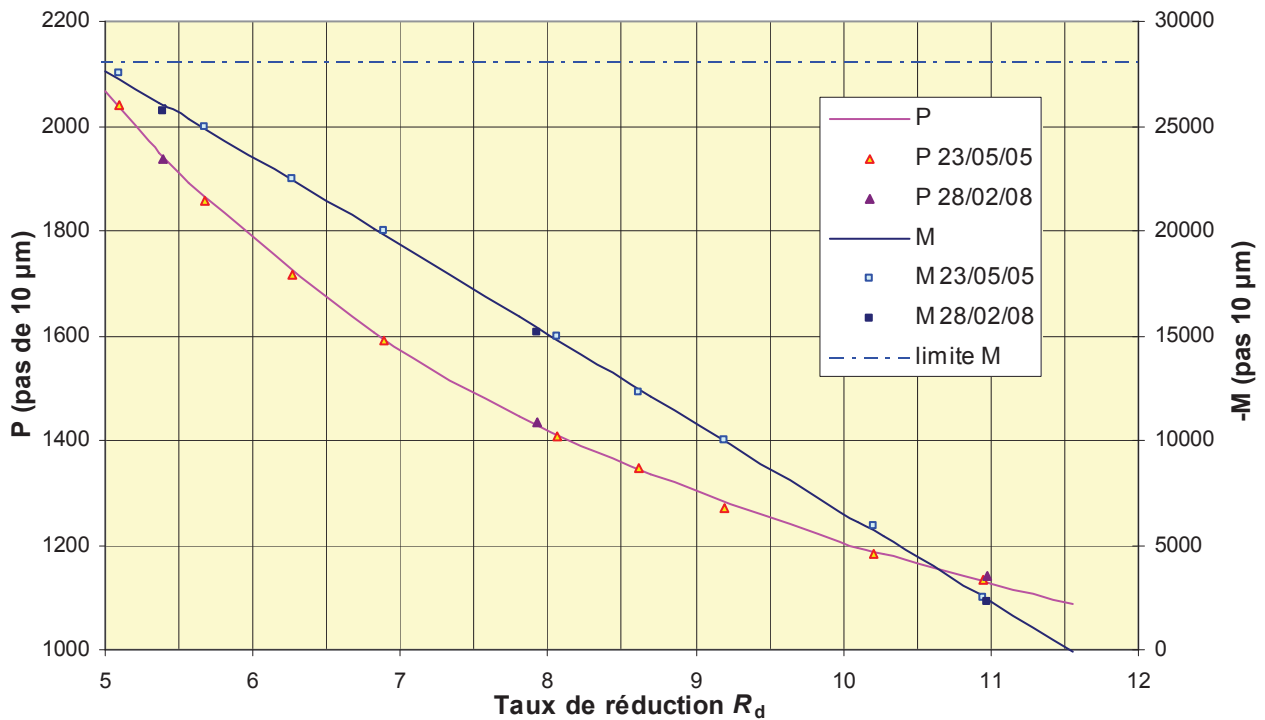


figure AII-2 : étalonnages de  $P = f(R_d)$  et  $M = g(R_d)$  pour la lentille 5 éléments, 248 nm

tableau AII-1 : étalonnages des lentilles utilisées

Lentille	$f'$	$D$	$L$
"175 mm", à 248 nm	167 mm	103 mm	1 182 mm
"175 mm", à 308 nm	170 mm	98 mm	1 162 mm
5 éléments, 248 nm	86 mm	83 mm	1 173 mm
5 éléments, 308 nm	85 mm	83 mm	1 160 mm

## 2 Etalonnages et calculs de fluence

La radiométrie, en particulier avec les lasers, est loin d'offrir un niveau de précision comparable à ceux des métrologies mécanique ou électrique. Néanmoins, la fluence reçue par l'échantillon est le paramètre clé pour ajuster l'interaction des tirs lasers avec les couches d'ITO. Il importe de la connaître aussi précisément que possible.

A l'aide de la sonde d'un Joulemètre [4], et d'un oscilloscope, nous avons mesuré l'énergie d'une série de tirs à des emplacements appropriés sur le parcours du faisceau, pour en déduire les transmissions des divers composants. Nous résumons ci-dessous la procédure appliquée à 308 nm, à l'aide d'un exemple (tableau AII-2).

### ▪ Correction de la lecture d'énergie d'un tir, fluence d'entrée, atténuateur

Nos deux lasers disposent d'une lecture d'énergie intégrée (via une lame semi-transparente et une cellule au silicium). L'énergie d'un tir, moyennée sur quelques tirs, s'affiche sur l'ordinateur de contrôle du laser (ex.:  $E = 94$  mJ). Nous avons placé la sonde à l'entrée de la station, juste avant l'atténuateur (figure AII-1). Tout le faisceau était intercepté. La valeur mesurée était 128 % de la valeur indiquée par le laser (ex.:  $E = 120$  mJ).

La section du faisceau à cet endroit était  $S = 2 \text{ cm}^2$ . La fluence était alors  $F = 60 \text{ mJ.cm}^{-2}$ .

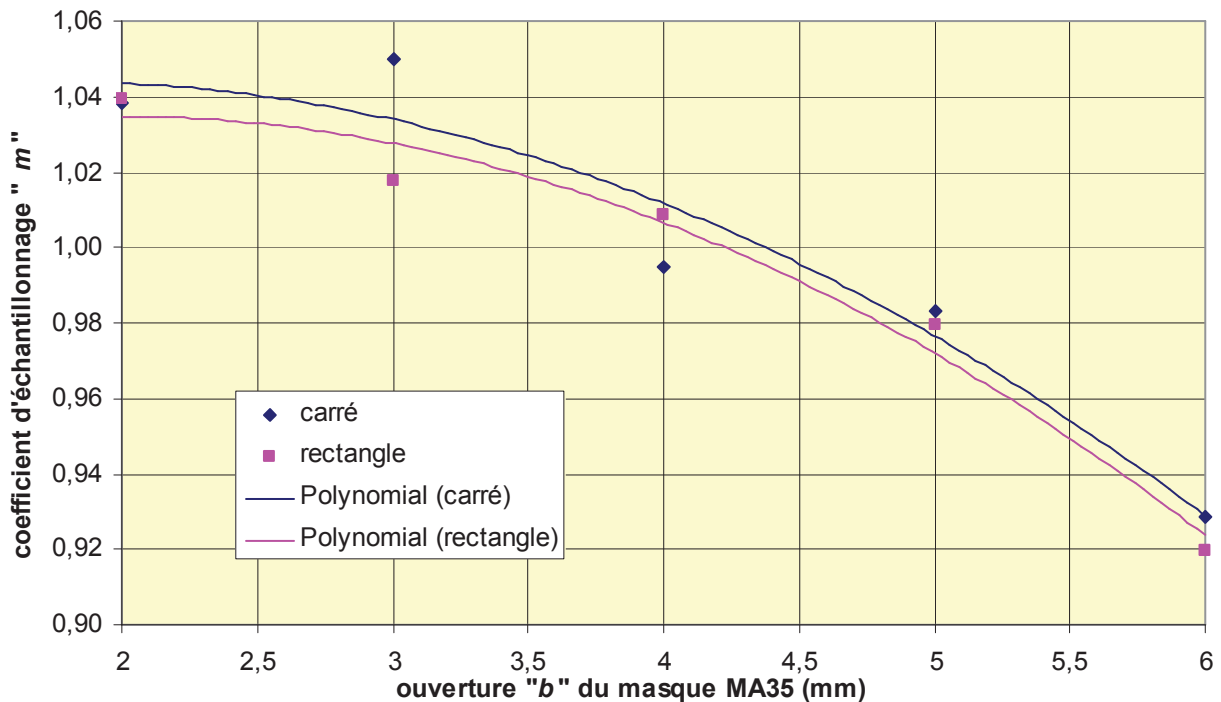
Nous avons considéré exacte la valeur d'atténuation lue sur l'atténuateur (ex.:  $A = 0,9$ ).

#### ▪ Masque réglable MA 35

Le masque réglable MA 35 (AB, *figure AII-1*) intercepte une partie du faisceau. Si l'éclairement dans le faisceau était uniforme, la fluence après le masque resterait inchangée, mais l'énergie transmise serait réduite dans le rapport entre la section du masque et celle du faisceau. Dans un premier temps, nous calculons ce rapport à partir des dimensions  $a$  et  $b$  de l'ouverture du masque. Cependant, par rapport à ce calcul, comme l'intensité lumineuse est plus élevée au centre du faisceau (*figure IV-4*), nous récoltons plus d'énergie sur la sonde quand le masque est peu ouvert que quand il est largement ouvert. Nous avons mesuré un coefficient d'échantillonnage  $m$  dans deux configurations (*figure AII-2*) :

- une ouverture carrée,  $a = b$ ,
- une ouverture rectangulaire, avec  $a = 2,5 b$ .

Les valeurs de  $m$  sont représentées sur la *figure AII-3* en fonction de la petite dimension  $b$  du masque.



*figure AII-3 : coefficient d'échantillonnage "m" de l'énergie et de la fluence en fonction de la petite dimension "b" de l'ouverture du masque réglable ( $\lambda = 308 \text{ nm}$ )*

#### Atténuations par les miroirs et par la lentille

Nous avons placé ensuite la sonde sur le trajet du faisceau après le train de miroirs, après avoir ôté l'atténuateur, le masque réglable MA 35, et la lentille de projection. L'énergie d'un tir était réduite à 64,7 % de l'énergie à l'entrée de la station. Nous avons considéré la section  $S$  du faisceau inchangée. Le facteur 0,647 s'applique donc aussi à la fluence.

La mesure a été refaite en remontant la lentille 5 éléments 308 nm, et en plaçant la sonde immédiatement à sa sortie. Nous avons ainsi obtenu une transmission de 89,7 % pour la lentille.

tableau AII-2 : exemple de calculs de fluence,  $\lambda = 308 \text{ nm}$ , lentille 5 éléments 308

	$E$ laser	entrée	$A$ attén.	MA 35	$m$ échant.	miroirs	$l$ lentille	$R_d$
				1,5 x 0,6	6 mm			5
facteur		1,277	0,9	0,45	0,924	0,647	0,897	25
$E$ (mJ)	94	120	108	48,6	44,9	29,1	26,1	26,1
$S$ (cm <sup>2</sup> )		2	2	0,9	0,9	0,9	0,9	0,036
$F$ (mJ.cm <sup>-2</sup> )		60	54	54	49,9	32,3	29,0	724

Le tableau AII-2 récapitule les valeurs d'énergie et de fluence aux différents niveaux. Les paramètres variables sont indiqués dans une case jaune. La fluence au niveau de l'échantillon peut se calculer par la formule résumée :

$$F = 0,413 \times E \times A \times m \times l \times R_d^2 \quad (9)$$

Les unités sont celles du tableau AII-2, les paramètres fixes sont inclus dans le coefficient 0,413.

#### ▪ Précision des valeurs de fluence

Les sources d'erreur sont nombreuses dans la procédure d'étalonnage et dans les mesures au jour le jour (lecture peu précise de l'atténuateur, ...). Les valeurs absolues des fluences sont estimées à 10 % près, mais entre différentes expériences dans la même configuration, la précision relative est meilleure.

#### ▪ Autres configurations

Des étalonnages équivalents ont été réalisés avec la lentille "175 mm" à 308 nm, et avec les deux lentilles à 248 nm. Une formule analogue à la formule (9) a été étalonnée. Mais, le calcul à 248 nm est moins précis, du fait principalement de l'erreur sur la section du faisceau en sortie du laser. Avec les optiques "instables" montées, il n'est pas parfaitement rectangulaire (figure AIV-7), et ses dimensions varient avec le plus ou moins bon alignement des miroirs.

### **3 Réalisation de motifs complexes**

Dans ce paragraphe, nous décrivons succinctement comment la station de travail permet de passer de l'ablation d'une fenêtre statique à la réalisation d'un motif complexe.

La première étape de conception consiste à déterminer, par une série d'essais statiques, la fluence appropriée (cf. § IV.4.1, § AV.3.4) et le nombre de tirs minimum pour ablater la couche à traiter.

La carte OMS [5] de la station de travail a pour rôle d'envoyer les impulsions électriques nécessaires aux moteurs des tables X-Y [6], et au laser pour déclencher les tirs. Elle accepte des instructions écrites dans un langage du type "commande numérique" constituées de deux lettres suivies de paramètres numériques séparés par des virgules, format : *BBxxx,yyy,ttt*. Trois voies sur quatre sont utilisées. Les voies X et Y envoient des impulsions aux moteurs, la voie T envoie des impulsions pour déclencher les tirs du laser. *xxx*, *yyy*, et *ttt*, représentent des paramètres affectés respectivement à la table X, à la table Y, et aux tirs laser. La liste des instructions disponibles figure dans le manuel du constructeur [7]. Les programmes affectés de l'extension ".OMS" peuvent être écrits sous un traitement de texte



standard, ils sont placés dans un répertoire dédié du PC de contrôle de la station. Ils sont chargés dans la carte avant chaque exécution du programme.

A titre d'exemple, la commande "MR-2400,,10;" produit un mouvement de la table X de droite à gauche de 2400  $\mu\text{m}$  à partir de la position précédente et 10 tirs laser. Nous reproduisons également *tableau AII-3* le début d'un programme réel écrit pour la réalisation de masques en titane.

Un motif complexe peut se décomposer en une juxtaposition (avec un petit recouvrement) de lignes dont la largeur correspond au plus petit détail à imprimer. Dans une seconde étape, l'analyse du dessin permet donc d'élaborer une stratégie : zones critiques, utilisation d'une ou plusieurs tailles de fenêtres, choix de l'origine, repères de réaligement, ... Deux stratégies complémentaires peuvent être adoptées pour graver une ligne :

- dans un mode "stop and go" la ligne est construite point par point. Dans une instruction séparée, on ne déclenche les tirs laser que quand les tables X-Y sont au repos. Il faut respecter un temps d'attente de l'ordre de 500 ms après chaque déplacement pour stabiliser les tables. Cette méthode est précise mais lente, elle est donc réservée à la construction des détails en extrémité de ligne.

*tableau AII-3 : début du programme "EStub9 #.OMS"*

```
"AA VL2258,405,,150; AC100000,100000,,1000;"
*premier L:
*position de départ:
"MR-45,-14,,; gd ip wt500 ip MR,,,,; gd ip wt200 ip"
"AA VL452,81,,30;"
*ligne X:
"LS1 ML-1380,,,93; gd ip wt500 ip ML 1380,,,93; gd ip wt500 ip MR,,,,; gd ip wt200 ip LE"
*ligne Y:
"LS1 ML,-4079,,1525; gd ip wt500 ip ML,4079,,1525; gd ip wt500 ip MR,,,,; gd ip wt200 ip LE"
*retour origine:
"AA VL2258,405,,150;"
"MR45,14,,; gd ip wt500 ip MR,,,,; gd ip wt200 ip"
*second L:
"MR-45,14,,; gd ip wt500 ip MR,,,,; gd ip wt200 ip"
"AA VL452,81,,30;"
"LS1 ML-1380,,,93; gd ip wt500 ip ML 1380,,,93; gd ip wt500 ip MR,,,,; gd ip wt200 ip LE"
.....
```

Les lignes débutant par un astérisque sont des commentaires sans effet. Les instructions VL et AC déclarent les vitesses et les accélérations. MR et ML sont des commandes de déplacement (et/ou de tir). LSn ...LE commandent la répétition n fois de la ligne.

- l'exemple de commande "MR-2400,,10;" correspond à un mode dynamique de "tir au vol". Dès l'émission de la commande, le déclenchement des tirs laser est immédiat et régulier, mais les tables ne suivent les ordres de déplacement qu'avec un décalage temporel dû à leur inertie, aux frottements, etc.... Ce mode peut être utilisé pour graver des lignes suffisamment longues, quand les vitesses de déplacement ont le temps de se stabiliser. Les motifs les plus précis de l'exemple de masque *annexe V* ont été réalisés avec une fréquence de tir laser de 30 Hz, et des vitesses de déplacement de l'ordre de 1 à quelques centaines de  $\mu\text{m/s}$ . Valeurs passées respectivement à 150 Hz et quelques mm/s pour les dégagements extérieurs.

Une feuille de calcul Excel (*tableau AII-4*) et le schéma *figure AII-4*, aident à calculer les quatre paramètres (lignes bleutées) qu'il faut recopier dans le programme "\*.OMS" pour graver une ligne "au vol". Ce sont :

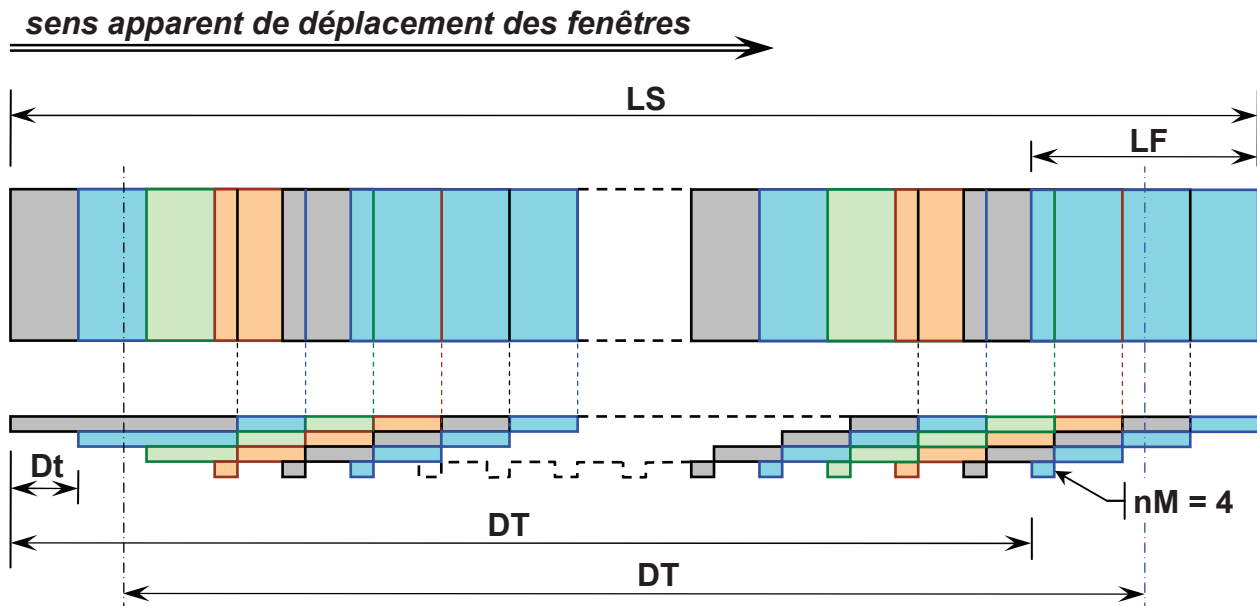
- la distance de déplacement de la table, et le nombre de tirs,
- la vitesse de déplacement et la fréquence des tirs.

Pour les obtenir, il faut entrer les valeurs souhaitées dans les cases jaunes et orangées, la feuille de calcul indique les limites autorisées.

Le calcul tient compte du fait que les déplacements de tables sont comptés en référence à l'axe du faisceau laser, c'est-à-dire du centre de la fenêtre de départ au centre de la fenêtre d'arrivée. Les valeurs d'accélération sont tirées de l'expérience de l'opérateur. Le nombre maximum de tirs en un point ( $nM$ ) est déterminé par la feuille de calcul. Il faut s'assurer que ( $nM-1$ ) est au moins égal au nombre de tirs nécessaires à l'ablation totale de la couche.

*tableau AII-4: feuille de calcul des paramètres de gravure dynamique d'une ligne*

		code			limites :	
	Longueur de sillon demandée	LS	9595	μm	<	100000
	Longueur fenêtre (réelle)	LF	410	μm	<	20000
OK	Déplacement table (+/-) *	DT	9185	μm	<	100000
OK	Nombre total de tirs	N	82		>	23
	Décalage par tir (+/-)	Dt	113,40	μm		
	Nb maxi de tirs par point	nM	4			350
OK	Fréquence des tirs	f	30	Hz	<	61
OK	Vitesse de déplacement	VL	3402	μm/s	<	7000
	* de centre à centre					



*figure AII-4 : schéma de l'empilement des tirs dans une gravure "au vol" et profil de gravure obtenu*

## **Bibliographie de l'annexe II**

---

<sup>1</sup> Optec s.a., ZAE Le Crachet, Avenue des Nouvelles Technologies, 53, B-7080 Frameries, Belgium, <http://www.optec.be>.

<sup>2</sup> R. Andrew et Y. Canivez, *Mode d'emploi de la station de travail*, Optec, (1994)

<sup>3</sup> R. Andrew, *Comment étalonner une lentille*, note de calcul polycopiée, Optec, (1994).

<sup>4</sup> Joulemètre : "Molelectron J Max 43", coefficient de lecture (étalonnage du constructeur) :  $1,070 \text{ V.J}^{-1}$  à  $\lambda = 248 \text{ nm}$ .

<sup>5</sup> Carte "PC38", Oregon Micro Systems Inc, Beaverton, OR 97006, USA.

<sup>6</sup> Tables X-Y série "Accudex 2000", Aerotech, Ltd., RG7 8NN, Aldermaston, Berkshire UK, avec encodeurs pour feed-back de position.

<sup>7</sup> Document : *User's manual, intelligent motor controllers, PC38 family MD10A, MH10, and MD125*, (1993) Oregon Micro Systems Inc, Beaverton, OR 97006, USA.

## Annexe III

### Diffusion thermique dans l'ITO et dans le substrat en verre.

#### **Table des matières de l'annexe III**

1	Caractéristiques thermiques et thermomécaniques des matériaux .....	25
1.1	Propriétés du verre Corning 1737 .....	25
1.2	Propriétés de l'ITO .....	25
2	Ordres de grandeur et discussion qualitative.....	27
2.1	Absorption optique.....	27
2.2	Diffusion thermique verticale.....	28
2.2.1	Approche adiabatique.....	28
2.2.2	Solide semi-infini .....	29
2.2.3	Influences du substrat et de l'absorption progressive des UV .....	30
2.2.4	Refroidissement, approche par la méthode des capacités discrètes .....	31
2.3	Diffusion thermique latérale.....	32
3	Modèles élaborés.....	33
3.1	Modèles électriques.....	33
3.2	Analyse de la propagation d'ondes thermiques .....	34
3.3	Méthodes numériques .....	34
3.3.1	Différences finies .....	34
3.3.2	Evolution des températures d'une couche d'ITO traitée par laser à excimères .....	35
3.4	Méthodes analytiques.....	36
3.4.1	Méthode de la transformée de Laplace .....	36
3.4.2	Méthode de séparation des variables.....	37
3.5	Dynamique moléculaire .....	38
4	Conclusion.....	39
	Bibliographie de l'annexe III .....	40



Mieux simuler la répartition spatiotemporelle des températures pendant et après le tir laser, analyser et prédire les changements de structure, permettrait une meilleure maîtrise des traitements et gravures de couches d'ITO par laser à excimères. Cette connaissance passe par les études de l'absorption des UV dans la couche et de la conduction thermique. Par approximation, nous calculerons d'abord des ordres de grandeur. Nous rechercherons ensuite une méthode de simulation plus exacte.

## **1 Caractéristiques thermiques et thermomécaniques des matériaux**

### **1.1 Propriétés du verre Corning 1737**

D'après [1] :

- composition : boro-alumino silicate alcalin (type "Pyrex")
- substrat pour les films d'ITO : épaisseur  $d_v = 0,7$  mm
- masse volumique (20 °C) :  $\rho_{mv} = 2540 \text{ kg.m}^{-3}$
- coefficient (linéaire) de dilatation thermique (25-671 °C) :  $\alpha_v = 4,2.10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- module d'élasticité :  $E_Y = 71 \text{ GPa}$
- température de ramollissement ( $10^{7,6}$  poises) : 975 °C
- température de travail ( $10^4$  poises) : 1312 °C
- chaleur massique :
  - 23 °C :  $C_{pv} = 706 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
  - 600 °C :  $C_{pv} = 1154 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- conductivité thermique :
  - 23 °C :  $k_v = 0,91 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
  - 600 °C :  $k_v = 1,45 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- diffusivité thermique:
  - 23 °C :  $D_v = 5,04 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
  - 600 °C :  $D_v = 4,96 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

### **1.2 Propriétés de l'ITO**

- épaisseurs déposées :
  - ITO 244 :  $d_{ito} = 180 \text{ nm}$  (utilisé pour les tirs à 248 nm)
  - ITO 277 :  $d_{ito} = 167 \text{ nm}$  (utilisé pour les tirs à 308 nm)
- masses molaires :
  - $\text{In}_2\text{O}_3$  :  $M_{\text{In}_2\text{O}_3} = 277,6$
  - $\text{SnO}_2$  :  $M_{\text{SnO}_2} = 150,7$

Les propriétés suivantes ont été relevées dans la littérature pour un matériau  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopé à 10 % en masse de  $\text{SnO}_2$  (sauf précision contraire) :

- masse volumique ITO :
  - massif :  $\rho_{m-ito} = 7140 \text{ kg.m}^{-3}$  [2]
  - massif (valeurs  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) :  $\rho_m = 7120 \text{ kg.m}^{-3}$  [3,4];  $\rho_m = 7180 \text{ kg.m}^{-3}$  [5]
  - en couche mince (pulvérisation DC magnétron) :  $\rho_{m-ito} = 6800 \text{ kg.m}^{-3}$  [6]
- coefficient (linéaire) de dilatation thermique :  $\alpha_{ito} = 7,2.10^{-6}.\text{K}^{-1}$  [7] ;  $10,2.10^{-6}.\text{K}^{-1}$  [6]
- module d'élasticité :  $E_Y = 250 \text{ GPa}$  [8],  $116 \text{ GPa}$  [9]
- coefficient de Poisson :  $\nu_{ito} = 0,35$  [9]



- température de fusion :
  - ITO  $\approx 1900^\circ\text{C}$  [2,10];  $2027^\circ\text{C}$  [3]
  - $\text{In}_2\text{O}_3$  pur :  $1912^\circ\text{C}$  [5];  $2000^\circ\text{C}$  [11]
- chaleur latente de fusion (valeur de  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) :  $L_f = 105/0,2776 = 378,2 \text{ kJ.kg}^{-1}$  [5]
- chaleur massique (valeurs de  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) :
  - $C_p = C_{pM}/M_{\text{In}_2\text{O}_3} = 99,08/0,2776 = 357 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [12] ( $\text{In}_2\text{O}_3$  stœchiométrique)
  - $C_p = C_{pM}/M_{\text{In}_2\text{O}_3} = 92,0/0,2776 = 331 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [5]
  - $C_p = C_{pV}/\rho_{m-\text{In}_2\text{O}_3} = 2,58.10^6/7120 = 362 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [13]
  - $C_p = (340,5 + 0,0904T (\text{K})) \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [3], soit  $367 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$
- diffusivité thermique :
  - $D_{\text{ito}} = 1,2.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  [14] ( $d_{\text{ito}} = 62 \text{ nm}$ , pulvérisation RF magnétron)
  - $D_{\text{ito}} = 1,5 - 2,3.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  pour  $n = 1,9.10^{20} - 2,2.10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [13] ( $d_{\text{ito}} = 200 \text{ nm}$ , pulvérisation DC magnétron, recuit 1h à  $200^\circ\text{C}$ )
  - ITO amorphe :  $D_{\text{ito}} = 1,12.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  [13]
- conductivité thermique ITO :
  - massif (cible partiellement réduite et conductrice électrique) :  $k_{\text{ito}} = 14 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [15]
  - massif :  $k_{\text{ito}} = 5,65 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [3]
  - en couche mince, d'après [13],  $k_{\text{ito}} = 4,00 - 5,86 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour  $n = 1,9.10^{20} - 2,2.10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ( $d_{\text{ito}} = 200 \text{ nm}$ , pulvérisation DC magnétron, recuit 1h à  $200^\circ\text{C}$ ), dont due aux phonons :  $k_{\text{ph}} = 3,95 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ( $k_{\text{ph}}$  constante et indépendante de  $n$ ). Par interpolation, en choisissant  $n = 3,5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , valeur typique de l'ITO amorphe optimisé, nous obtenons :  $k_{\text{ito}} = 4,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .
  - en couche mince, en calculant d'après [14] :  $k_{\text{ito}} = D\rho_m C_p = 1,2.10^{-6} \times 6800 \times 357 = 2,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- résistance thermique de contact dépôt ITO / dépôt de Mo :  $R_{\text{th}} = 5,1.10^{-9} \text{ m}^2\text{K.W}^{-1}$  [13,14]

Nous disposons de valeurs très différentes pour la conductivité thermique  $k_{\text{ito}}$ . En outre cette valeur dépend de la température. Le matériau ITO, semi-conducteur dégénéré, étant traité comme un métal, le gaz d'électrons de la bande de conduction contribue à la conductivité thermique pour :

$$k_{\text{el}} = L_o \cdot \sigma \cdot T \quad (1)$$

où  $L_o = 2,45.10^{-8} \text{ W}.\Omega.\text{K}^{-2}$  est le nombre de Lorentz,  $\sigma$  la conductivité électrique, et  $T$  la température absolue (loi de Wiedemann-Franz) [16].

A  $298 \text{ K}$ , pour nos films d'ITO optimisé, nous avons mesuré  $\sigma_{\text{ito}} \approx 1,8.10^5 \text{ S.m}^{-1}$ , d'où :  $k_{\text{el}} \approx 1,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Le complément de conductivité thermique  $k_{\text{ph}}$  dû aux phonons peut être considéré indépendant de la conductivité électrique [13,17]. En partant de la valeur de  $D_{\text{ito}}$  amorphe indiquée par [13]  $k_{\text{ito}} = 1,12.10^{-6} \times 6800 \times 357 = 2,72 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ;  $k_{\text{ph}} = 2,72 - 1,3 = 1,42 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (valeur proche de  $k_{\text{ph}} = 1,85 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  établie par [17] pour de l'IZO amorphe,  $d = 200 \text{ nm}$ ).

Nous noterons que dans la relation (1),  $k_{\text{el}}$  est proportionnel à la température. De plus, puisque la concentration d'électrons  $n$  augmente dans la bande de conduction sous l'effet des UV, la conductivité électrique  $\sigma = ne\mu_e$  (II-28) augmente également (cf. expériences de photoconduction au chapitre VI). Nous anticipons donc que, sous irradiation par laser excimère,  $k_{\text{ito}}$  et  $D_{\text{ito}}$  augmentent fortement.

## 2 Ordres de grandeur et discussion qualitative

### 2.1 Absorption optique

Dans ce paragraphe, à titre d'approximation, nous nous situerons à faible fluence c'est-à-dire sans absorption multiphotonique, dans la zone où le coefficient  $\alpha$  d'absorption des UV ne dépend pas de la fluence (*tableau AIII-1*). (En fait, nous avons vu (§ IV-2.1 et IV-2.3) que  $\alpha$  n'est ni constant ni homogène, dès que la fluence est notable). En outre, nos films d'ITO optimisés ayant une morphologie de surface très lisse (*figure III-18*), nous considérerons négligeables les pertes par diffusion de la lumière.

*tableau AIII-1 : absorptions dans les couches d'ITO*

Substrat / longueur d'onde	ITO 244 / 248 nm	ITO 277 / 308 nm
$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> ) (corrigé par le coeff. $C$ , cf. § II.1.4)	$2,15 \cdot 10^5$	$1,28 \cdot 10^5$
$z_a = 1/\alpha$ (nm) (profondeur à l'absorption 63 %)	46	78
Profondeur $z$ à l'absorption 90 % (nm)	107	180
Épaisseur $d_{ito}$ de la couche (nm)	180	167

Pour simplifier encore, nous supposons que l'intensité  $I_0$  du faisceau laser est homogène et constante pendant la durée nominale d'une impulsion ( $t_p = 15$  ns à 308 nm,  $t_p = 20$  ns à 248 nm) et qu'elle est nulle après (impulsion rectangulaire). Nous supposons de plus que l'énergie optique absorbée est instantanément convertie en chaleur (temps caractéristique  $\approx 10^{-12}$  s [18]).

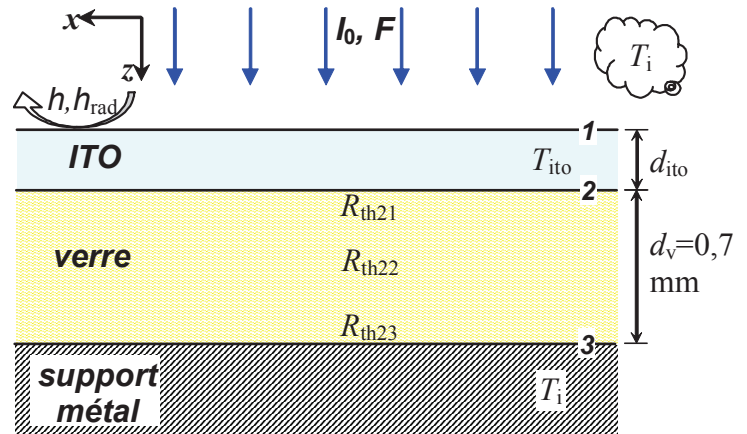
Eventuellement, à forte fluence, une partie de la lumière UV peut être absorbée sur son trajet dans le plasma du panache [19,20]. Ensuite, seule une fraction de l'intensité du faisceau incident sur l'interface 1 (*figure AIII-1*) est absorbée par la couche, une autre,  $\mathcal{R}_{ito}$ , est réfléchie à la surface.

Suivant la loi de Beer-Lambert, l'intensité transmise à la profondeur  $z$  est :

$$I = I_0(1 - \mathcal{R}_{ito})\exp(-\alpha \cdot z) \quad (2)$$

où  $I_0$  est l'intensité du faisceau laser incident à l'interface 1,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption, et  $z_a = 1/\alpha$  est la profondeur d'absorption optique. Le *tableau AIII-1* montre que pratiquement toute la lumière (98 %) est absorbée dans l'épaisseur de la couche à 248 nm. Par contre, à 308 nm, 12 % de l'intensité  $(1 - \mathcal{R}_{ito})I_0$  atteint l'interface 2 ( $z = d_{ito} = 167$  nm), sur laquelle une fraction  $\mathcal{R}_2$  se réfléchit.

Pour estimer  $\mathcal{R}_2$  à 308 nm, nous choisissons pour l'ITO les valeurs calculées au *tableau II-2* :  $n_{ito} = 2,25$  et  $\kappa_{ito} = 0,32$ , et pour le substrat les valeurs obtenues par la méthode 2 du § II-1.3.1 :  $n_v = 2,57$  et  $\kappa_v = 2,28 \cdot 10^{-5} \approx 0$ . Le coefficient de réflexion de Fresnel vaut alors (*formule II-6*) :  $\mathcal{R}_2 = 0,0078$ . Il est négligeable, c'est-à-dire que 12 % de l'intensité lumineuse  $(1 - \mathcal{R}_{ito})I_0$  se perdront dans le substrat en verre.



*figure AIII-1 : couche, substrat, support*

## 2.2 Diffusion thermique verticale

Nous allons tout d'abord traiter et discuter des cas limites simplifiés :

- échauffement adiabatique, la couche d'ITO est considérée comme isolée thermiquement,
- échauffement d'un solide semi-infini, l'épaisseur de la couche est supposée  $d_{ito} = \infty$ ,
- échauffement d'une couche finie sur un substrat semi-infini, différences avec le cas précédent,
- refroidissement de la couche, considérée isotherme à tout instant.

Nous procéderons ensuite à un tour d'horizon rapide des méthodes plus complètes proposées dans la littérature.

Comme nous l'avons remarqué au *chapitre IV*, nos couches n'ont probablement pas de point de fusion défini. Pour simplifier, nous admettrons que, quand les formes s'arrondissent, le point de fusion du matériau polycristallin a été atteint. Ce qui nous permettra de repérer approximativement la fluence expérimentale nécessaire pour atteindre la température de fusion, et de la comparer aux résultats des modèles.

### 2.2.1 Approche adiabatique

L'énergie  $E_{abs}$  absorbée dans la couche (par unité de surface) pendant un tir à la fluence  $F$  s'écrit :

$$E_{abs} = F(1 - \mathcal{R}_{ito})(1 - \exp(-\alpha d_{ito})) \quad (3)$$

La couche d'ITO est limitée à la profondeur  $d_{ito}$  (*figure AIII-1*). Le flux de chaleur dissipé rencontre ensuite une petite résistance thermique de contact, et le substrat en verre Corning 1737, conducteur thermique médiocre. Dans cette première approche, nous considérons que les pertes de chaleur de la couche pendant la durée du tir sont nulles et que la température de la couche est uniforme dans son épaisseur.

Si  $T(0, t_p)$  est la température de la couche à la fin du tir, et  $T_i$  la température initiale, l'équation calorimétrique permet d'écrire :

$$E_{abs} = \rho_{m-ito} d_{ito} C_p (T(0, t_p) - T_i) \quad (4)$$

Pour atteindre la température de fusion de 1912 °C, il faudra tirer à des fluences  $F$  de 131 mJ.cm<sup>-2</sup> et 150 mJ.cm<sup>-2</sup>, à 308nm et 248 nm respectivement.

Cependant, l'observation (*a posteriori*) d'une fusion locale ne peut se faire pratiquement que quand une grande partie de la couche a fondu et s'est déformée sous l'action de la tension superficielle. Il convient alors de prendre en compte la chaleur latente de fusion  $L_f$ . L'énergie  $E_f$  consommée (par unité de surface) pour la fusion s'écrit :

$$E_f = \rho_{m-ito} d_{ito} L_f$$

de manière analogue à la relation (3), la fluence consommée par la fusion est :

$$F_f = E_f / (1 - \mathcal{R}_{ito})(1 - \exp(-\alpha d_{ito})) = \rho_{m-ito} d_{ito} L_f / (1 - \mathcal{R}_{ito})(1 - \exp(-\alpha d_{ito})) \quad (5)$$

soit  $F_f = 58$  et  $67$  mJ.cm<sup>-2</sup>. Ce qui porte les fourchettes de fluences à : 131 - 189 et 150 - 217 mJ.cm<sup>-2</sup>, à 308 nm et 248 nm respectivement.

Expérimentalement, des débuts de fusion ont été observés à 170 et 215 mJ.cm<sup>-2</sup> respectivement, sur des portions de couches partiellement décollées du substrat (*chapitre IV*). Le contact thermique se fait alors par conduction suivant un chemin très long, ce qui permet d'assimiler l'échauffement des extrémités à un échauffement adiabatique. Les valeurs se situent vers le haut des fourchettes ci-dessus, comme attendu.

### 2.2.2 Solide semi-infini

Nous considérons maintenant la couche d'ITO comme un solide semi-infini qui reçoit à sa surface un flux de chaleur  $\phi_s$  homogène et constant pendant le temps  $t_p$  (figure AIII-2). En fait, les UV pénètrent largement dans la couche (tableau AIII-1), qui est mince ; ce cas limite idéalisé est donc encore peu conforme au problème à traiter. Mais il présente le double intérêt que l'on dispose alors d'une solution analytique classique à l'équation de diffusion de la chaleur (relation IV-2) et qu'il permet d'introduire la notion de profondeur de diffusion  $z_d$  et ses conséquences.

Dans les conditions considérées, il n'y a pas de terme de génération de chaleur interne, l'équation de la chaleur se réduit à [21] :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (6)$$

(On trouvera des traitements plus complets dans [18,22]).

Il est possible de trouver une solution à l'équation (6) en définissant une variable de similarité unique, la "profondeur de diffusion"<sup>†</sup> [25] :  $z_d = 2(D.t)^{1/2}$ , et en posant  $\zeta = z/z_d$ , (6) devient :

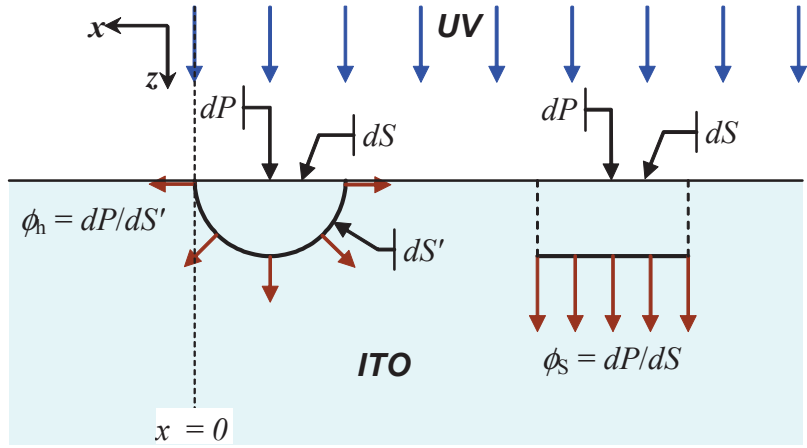


figure AIII-2 : diffusion thermique dans un solide semi-infini, et avec un éclaircissement limité à  $x = 0$

$$\frac{d^2 T}{d\zeta^2} = -2\zeta \frac{dT}{d\zeta} \quad (7)$$

Les conditions aux limites sont :  $t = 0 : T(\zeta \rightarrow \infty) = T_i$ , (où  $T_i$  est à la fois la température initiale et la température à la profondeur infinie) et, d'après la loi de Fourier :

$$\phi_s = -k \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0}, \text{ avec : } \phi_s = I_0 (1 - \mathcal{R}_{ito}).$$

La distribution de température suivant la profondeur et le temps obéit alors à [21] :

$$T(z,t) - T_i = \frac{\phi_s z_d}{k} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\left(\frac{z}{z_d}\right)^2\right) - \frac{z}{z_d} \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{z_d}\right) \right] \quad (8)$$

La fonction  $\operatorname{erfc}(\zeta) = 1 - \operatorname{erf}(\zeta)$  est tabulée [26,27]. A la fin de l'impulsion, l'élévation de température  $T(z_d, t_p) - T_i$  à la profondeur théorique  $z = z_d$  n'est que 9 % de l'élévation de température à la surface :  $T(0, t_p) - T_i$ .

*Applications numériques :*

A 298 K, en prenant pour l'ITO à 298 K  $k_{el} \approx 1,3 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , et en calculant sa valeur par (1) à :  $273 + 1912/2 = 1229 \text{ K}$ ,  $k_{el} \approx 5,5 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , en considérant  $k_{ph}$  indépendant de la température, nous trouvons  $k_{ito} \approx 6,8 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , en moyenne avant la fusion. La valeur de  $C_{p-ito}$  est calculée à la même température par la formule donnée par [3] à  $451 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Avec

<sup>†</sup> Nous retenons pour  $z_d$  la définition de [25] qui s'introduit naturellement dans les calculs. D'autres auteurs ont adopté une définition différente : pour [20] :  $z_d = (2D.t)^{1/2}$ , pour [23,24] :  $z_d = (D.t)^{1/2}$ .

ce mode de calcul, la température de fusion de 1912 °C serait atteinte au sommet de la couche d'ITO pour des fluences de : 111 mJ.cm<sup>-2</sup> (308 nm) et 152 mJ.cm<sup>-2</sup> (248 nm).

Comme précédemment, nous ne pouvons observer la fusion, a posteriori, que si une grande partie de l'épaisseur de la couche a fondu. Nous calculons la température moyenne de la couche  $T_{\text{moy}} = (T(0, t_p) + T(d_{\text{ito}}, t_p))/2$ , et les fluences nécessaires pour élever  $T_{\text{moy}}$  jusqu'au point de fusion, respectivement : 160 et 214 mJcm<sup>-2</sup>. En rajoutant les fluences consommées par les chaleurs latentes de fusion calculées comme ci-dessus, nous obtenons : 218 et 281 mJ.cm<sup>-2</sup>. Nous obtenons ainsi deux fourchettes relativement larges pour les fluences de fusion : 111 – 218 mJ.cm<sup>-2</sup> (308nm) et 152 – 281 mJ.cm<sup>-2</sup> (248 nm).

Rappelons qu'expérimentalement, nous n'avons pas pu mieux situer le seuil de fusion de la couche en bon contact thermique avec le substrat, qu'entre 170 et 295 mJ.cm<sup>-2</sup> à 308 nm, et qu'entre 215 et 500 mJ.cm<sup>-2</sup> à 248 nm (*chapitre IV*).

Il faut souligner par ailleurs que les fluences affichées sont des moyennes de réglage, et qu'en fait elles ne sont pas homogènes sur la surface des spots, d'où l'observation de zones fondues et non fondues voisines.

### 2.2.3 Influences du substrat et de l'absorption progressive des UV

Bien sur, la couche d'ITO n'a pas une profondeur infinie ; le verre est substitué à l'ITO à partir de la profondeur  $z = d_{\text{ito}}$  (*figure AIII-1*). A la fin d'un tir, les profondeurs de diffusion dans l'ITO s'établissent à :  $z_{\text{d308}} = 364$  nm et  $z_{\text{d248}} = 420$  nm, valeurs nettement supérieures aux épaisseurs réelles des couches. Ceci implique qu'une partie non négligeable du flux de chaleur incident  $\phi_s$  diffuse dans le substrat en verre, qui s'échauffe également.

En régime transitoire, une partie du flux de chaleur résiduel est réfléchi à l'interface 2 (ITO / verre). Le coefficient de réflexion  $R_\phi$  est donné par [28,29] :

$$R_\phi = \frac{k_{\text{ito}} \sqrt{D_v} - k_v \sqrt{D_{\text{ito}}}}{k_{\text{ito}} \sqrt{D_v} + k_v \sqrt{D_{\text{ito}}}} = \frac{e_{\text{ito}} - e_v}{e_{\text{ito}} + e_v} \quad (9)$$

où  $e_{\text{ito}}$  et  $e_v$  sont les effusivités de l'ITO et du verre respectivement, avec :  $e = (k \cdot \rho \cdot C_p)^{1/2}$ . D'après la relation (8), quand le haut de la couche atteint la température de fusion de 1912 °C, la température à la profondeur  $d_{\text{ito}}$  n'est qu'environ 788 °C. Nous calculons les effusivités à cette température :  $e_{\text{ito}} = 4177$  JK<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> et  $e_v = 2273$  JK<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, d'où  $R_\phi = 0,30$ . Nous pouvons en conclure qu'environ 70% du flux de chaleur résiduel à l'interface 2 est dissipé dans le substrat.

*Nota* : nous ne disposons pas des outils pour calculer la valeur effective de ce flux de chaleur résiduel à l'interface 2.

Dans le verre, les distances de diffusion à la fin d'une impulsion  $z_{\text{d-v}}$  s'établissent à 173 nm et à 200 nm, à 308 et 248 nm respectivement. Ces valeurs bien plus petites que les dimensions latérales des spots justifiant ainsi le traitement à une dimension dans le substrat [25]. Quand  $z > d_{\text{ito}}$ , en substituant à l'ITO du verre de diffusivité plus faible, nous avons tendance à confiner la chaleur dans l'ITO, et donc à abaisser les niveaux de fluence nécessaires à la fusion.

Par contre, dans l'ITO, au dessus de l'interface 2 avec le substrat en verre, une partie de l'intensité UV reste encore à absorber (*tableau AIII-1*). Dans cette zone, la chaleur produite par l'absorption de l'intensité UV résiduelle est principalement dissipée vers le substrat. En

effet, si nous supposons raisonnablement que les températures décroissent régulièrement vers le fond de la couche (car  $R_{\phi}$  calculé ci-dessus est faible), la loi de Fourier implique que le flux de chaleur produit dans l'ITO au dessus de l'interface 2 est dirigé vers le bas. Contrairement au paragraphe ci-dessus, ce phénomène a tendance à augmenter les fluences nécessaires à la fusion.

#### 2.2.4 Refroidissement, approche par la méthode des capacités discrètes

Après chaque tir la couche se refroidit, par convection et par rayonnement au dessus, et par conduction avec le substrat au dessous. Nous allons calculer le refroidissement de la couche en fonction du temps écoulé après la fin d'une impulsion laser :  $t_r = t - t_p$ . Le nombre de Biot  $Bi$  est un nombre sans dimension qui compare les résistances thermiques à l'intérieur et en surface d'un corps. La méthode des capacités discrètes [30] est applicable quand le nombre de Biot est très faible ( $Bi < 0,1$ ). Alors, la température  $T_{ito}$  est supposée uniforme dans la couche d'ITO (*figure AIII-1*), ce qui revient à considérer sa conductivité thermique  $k_{ito}$  infinie. Il nous faut d'abord évaluer les résistances thermiques entre l'ITO et l'ambiante  $T_i$  sur chacune des deux faces :

- *Convection en face supérieure :*

En supposant l'air en convection libre, probablement turbulente, nous prendrons comme coefficient de convection moyen [31] :  $h = 20 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ . Le nombre de Biot dans ce cas vaut [30] :  $Bi = h.d_{ito}/2.k_{ito} = 20 \times 180.10^{-9}/2 \times 2,9 = 6,2.10^{-7}$ .

- *Rayonnement en face supérieure :*

Pour traiter les problèmes mixtes (convection + rayonnement), il est commode de calculer un coefficient de rayonnement  $h_{rad}$  analogue au coefficient de convection  $h$  [31] :

$$h_{rad} = \varepsilon.\sigma_{SB}.(T_{ito}+T_i)(T_{ito}^2+T_i^2).$$

avec :  $\varepsilon$  l'émissivité, et  $\sigma_{SB}$  la constante de Stéphan-Boltzman.

Bien que ce coefficient dépende fortement de la température, nous le calculerons pour une température moyenne  $T_{ito} = 298+(1900/2) = 1248 \text{ K}$ , avec  $\varepsilon = 1$ , et nous le considérerons fixe :  $h_{rad} = 1 \times 5,67.10^{-8} \times (1248 + 298)(1248^2 + 298^2) = 144 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ . Comme ci-dessus, le nombre de Biot est très faible, ce qui justifie un traitement en capacités discrètes.

- *Conduction en face inférieure :*

Le substrat en verre, d'épaisseur  $d_v = 0,7 \text{ mm}$ , est posé sur un support métallique massif à température ambiante  $T_i$ . En face inférieure, de la couche au support, nous rencontrons successivement trois résistances thermiques (*figure AIII-1*) en série :  $R_{th21}$  : contact ITO/verre,  $R_{th22}$  : épaisseur du verre,  $R_{th23}$  : contact verre/support.

$R_{th21}$  est négligeable ( $\approx 5.10^{-9} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ ),  $R_{th23}$  est de l'ordre [32] de  $0,5.10^{-4} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ ,  $R_{th22} = d_v/k_v = 0,7.10^{-3} / 1,45 = 5.10^{-4} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ , soit au total :  $R_{th2} \approx 5,5.10^{-4} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ .

En considérant le nombre de Biot comme le rapport de la résistance thermique dans la couche à la résistance thermique inférieure [30], il vaut ici :  $Bi = d_{ito}/2.k_{ito}.R_{th2} = 180.10^{-9}/2 \times 2,9 \times 5,5.10^{-4} = 5,6.10^{-5}$

*Nota :* nous avons calculé des résistances thermiques surfaciques, ce qui suppose implicitement des flux parallèles obtenus pour des surfaces infinies. Avec une épaisseur de substrat supérieure aux dimensions des images optiques en surface, cette méthode n'est plus légitime.  $R_{th23}$ , en particulier, est surestimée par cette méthode. Nous garderons cependant le résultat à titre d'approximation.



A cause des hypothèses de la méthode, nous ne pouvons pas utiliser l'équation de diffusion de la chaleur. Nous partons donc d'un bilan thermique :

- la puissance (par unité de surface) perdue par la couche s'écrit :  $\rho_{ito}.d_{ito}.C_{p-ito} dT_{ito}/dt_r$ ,
  - le flux de chaleur perdu par convection supérieure est :  $-h.(T_{ito}-T_i)$ ,
  - le flux de chaleur perdu par rayonnement supérieur est :  $-h_{rad}.(T_{ito}-T_i)$ ,
  - le flux de chaleur perdu par conduction inférieure est :  $-(T_{ito}-T_i)/R_{th2}$ ,
- au bilan :  $\rho_{ito}.d_{ito}.C_{p-ito} dT_{ito}/dt_r = -h.(T_{ito}-T_i) - h_{rad}.(T_{ito}-T_i) - (T_{ito}-T_i)/R_{th2}$

En posant :  $1/R_{th} = (h + h_{rad}) + 1/R_{th2}$ ,  $\theta = (T_{ito} - T_i)$ , et  $\theta_{tp} = (T_{tp} - T_i)$ , nous avons :

$$\frac{d\theta}{\theta} = -\frac{1}{\rho_{ito}.d_{ito}.C_p.R_{th}} dt_r \quad (10)$$

d'où :  $(T_{ito}-T_i) = (T_{tp}-T_i).exp(-t_r/\rho_{ito}.d_{ito}.C_{p-ito}.R_{th})$ ,

soit :  $(T_{ito}-T_i) = (T_{tp}-T_i).exp(-t_r/\tau_r)$  (11)

où  $\tau_r = \rho_{ito}.d_{ito}.C_{p-ito} R_{th}$  est la constante de temps thermique du refroidissement.

*Nota* :  $\tau_r$  joue, dans ce problème de conduction, un rôle analogue à celui de la constante de temps  $RC$  dans la décharge d'un condensateur.

Nous trouvons :  $R_{th} = (20 + 144 + 1/5,5.10^{-4})^{-1} = 5,04.10^{-4} \text{ m}^2.K.W^{-1}$ , et (à 1248 K)  $\tau_r = 6800 \times 180.10^{-9} \times 453 \times 5,04.10^{-4} = 2,8.10^{-4} \text{ s}$ . Pour retrouver une température de couche proche de la température initiale à partir de la température de fusion, par exemple  $T_{ito}-T_i = 40 \text{ K}$ , il faudra compter  $3,8 \tau_r$ , soit  $t_r \approx 1 \text{ ms}$ .

Si la couche a fondu pendant l'impulsion laser, sa solidification (exothermique) consommera un faible délai supplémentaire  $t_s$  :

- l'énergie (par unité de surface) perdue par la couche s'écrit :  $Q_f = \rho_{ito}.d_{ito}.L_f$ ,
  - le flux de chaleur perdu vers l'environnement extérieur est :  $Q_f/t_s = (T_{f-ito}-T_i)/R_{th}$
- d'où :  $t_s = Q_f R_{th} / (T_{f-ito}-T_i) = 6800 \times 180.10^{-9} \times 378.10^3 \times 5,04.10^{-4} / 1887 = 1,2.10^{-4} \text{ s}$ .

Nous remarquons que le temps de refroidissement de la couche  $t_r$  est bien plus grand que la durée d'une impulsion laser, mais qu'il reste faible vis-à-vis de la période de répétition des tirs (qui est de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-1} \text{ s}$ ). Il ne peut donc pas se produire d'échauffement cumulatif "en marches d'escalier". Cependant, localement, des formations de bourrelets ou de billes d'ITO fondu (*figure AIII-3*) peuvent augmenter l'épaisseur et  $\tau_r$ , et donc porter le temps de refroidissement au-delà de la ms, particulièrement si la température de fusion a été largement dépassée. Dans ces cas, des effets cumulatifs ne peuvent pas être écartés.

### 2.3 Diffusion thermique latérale

La diffusion de chaleur latérale depuis la zone irradiée vers l'extérieur, pendant et après l'impulsion, est difficile à modéliser, à cause du départ de matière pendant l'ablation, et parce que le substrat participe à la conduction thermique. Expérimentalement, nous avons constaté (§ IV-4.1.3) que la largeur de la "zone affectée thermiquement" sur le pourtour d'une fenêtre gravée était de l'ordre de  $5 \mu\text{m}$ . Cependant, nous pouvons nous demander si cette diffusion thermique affecte la résolution, c'est-à-dire si la fluence plus ou moins importante affecte la position du bord gravé par rapport au bord de l'image aérienne.

Nous reprendrons simplement l'approche du solide semi-infini exposé à un flux de chaleur constant pendant  $t = t_p$ . Comme précédemment, nous supposons toute l'énergie lumineuse instantanément convertie en chaleur. Nous supposons en outre le bord de l'image optique parfaitement net. Au bord de l'image ( $x = 0$ ), le flux de chaleur ne se propage plus de manière parallèle, suivant la verticale (*figure AIII-2*). La puissance  $dP$  dissipée près du bord se transmet de manière isotrope au matériau dans un volume élémentaire semicylindrique. On a  $dS' = \pi \cdot dS$ , d'où le flux latéral  $\phi_h = \phi_s/\pi$ .

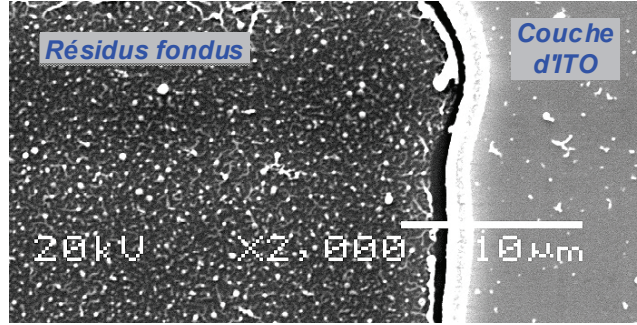


figure AIII-3 : résidus fondus et bourrelet en bord de spot sur ITO 244b, 248 nm, 1 tir, 941 mJ.cm<sup>-2</sup>

Ce flux de chaleur qui s'échappe vers  $x > 0$ , manque aux  $x < 0$  par rapport au flux reçu au cœur du spot. Il faudra donc fournir une fluence plus élevée pour atteindre la fusion dans cette région. Progressivement en augmentant la fluence, la frontière de fusion se déplacera vers les  $x > 0$ . L'ordre de grandeur de la distance sur laquelle ce phénomène est sensible est donné par la distance de diffusion thermique dans l'ITO  $x_d = z_d$ , soit :  $x_{d248} = 420$  nm et  $x_{d308} = 364$  nm, à la fin de l'impulsion.

Comme nous le verrons (*Annexe IV*), la résolution de l'image optique est limitée par la diffraction. La formation de franges au pas d'une dizaine de microns ne permet pas de contrôler les dimensions d'un spot avec une précision meilleure. D'autre part, la fusion de la couche entraîne la construction d'un bourrelet en rives sous l'action de la tension superficielle, pour ajuster l'angle de mouillage avec le substrat (*figure AIII-3*). Comme ce bourrelet est épais, il draine l'ITO fondu voisin sur une distance de l'ordre de 1 ou 2 microns. Le déplacement de la température frontière de fusion sur une distance  $\approx x_d < 1$  µm n'est donc qu'un élément de second ordre dans la précision de nos gravures par laser.

### **3 Modèles élaborés**

Les calculs précédents permettent d'obtenir rapidement des ordres de grandeur mais ils reposent sur des approximations importantes. Une compréhension plus fine des phénomènes, allant si possible jusqu'à l'ablation, et un traitement plus rigoureux sont souhaitables. Les problèmes de conduction thermique sont traités par des moyens variés suivant les préoccupations des auteurs. Nous nous proposons ci-dessous d'examiner rapidement les méthodes utilisées.

#### **3.1 Modèles électriques**

Une première catégorie de modèle s'intéresse à la répartition spatiale des températures en régime permanent (*i.e.*  $\phi_s = C^{te}$ ,  $t_p = z_d = \infty$ ,  $\partial T/\partial t = 0$ ), les constantes de temps sont de l'ordre de la ms et les températures sont censées être arrivées à leurs maxima stables (toutes les chaleurs massiques sont saturées). Ces modèles sont notamment utilisés pour étudier la dissipation des composants électroniques, avec des sources de chaleur multiples. Un groupe du LAAS autour de Jean Marie Dorkel [33,34,35] a utilisé des transformées de Fourier (et leurs algorithmes de calcul rapides) pour obtenir de manière analytique des cartographies thermiques 3D de structures *multichip* simples.

Les développements de ces modèles tendent à assimiler les structures thermiques à des réseaux électriques grâce à l'analogie électrique-thermique où la température est représentée par la tension, le flux thermique est représenté par l'intensité électrique, et les résistances thermiques sont représentées par des résistances électriques discrètes [36]. L'intérêt de la substitution est de pouvoir utiliser les nombreux outils de simulation de circuits électriques disponibles, au prix d'un degré d'approximation relativement large (ex. projet européen "Delphi" 1992-1995). Le maillage correct du réseau n'est pas toujours évident. L'extension aux régimes transitoires est très délicate [35] ; les chaleurs massiques sont alors représentées par des capacités électriques discrètes [37]. Les changements de phase ne sont pas pris en compte.

Ce type de modèle n'est évidemment pas adapté au traitement de l'échauffement par un impact laser.

### **3.2 Analyse de la propagation d'ondes thermiques**

Dans ces modèles, le flux de chaleur incident n'est plus constant mais périodique. A partir de la relation (IV-2) la température en fonction de la profondeur  $z$  et du temps  $t$  peut se mettre sous la forme [38] :

$$T(z,t) = T(z,0) + \text{Re}[T(z,\omega)\exp(-i\omega t)] \quad (11)$$

où  $\omega$  est la pulsation du flux de chaleur, et  $\text{Re}$  désigne l'opérateur "partie réelle". Cette équation est similaire à celle d'une onde électromagnétique. Il est donc possible de développer un formalisme mathématique analogue à ceux des filtres électroniques ou encore des filtres optiques interférentiels, pour traiter les multicouches du point de vue thermique. Les détecteurs de température sont basés sur l'effet photoacoustique [28,39,40] ou sur la modification du coefficient de réflexion optique en surface [41]. Les constantes thermiques des couches sont déduites des coefficients de réflexion et de transmission thermiques mesurés.

L'analyse de la propagation d'ondes thermiques est souvent réservée à la caractérisation des matériaux. Cependant au moins un auteur l'a utilisée dans l'étude de la conduction d'un film de cuivre sous l'impact d'une impulsion laser unique [42]. De nouveau, les changements de phase ne sont pas pris en compte.

### **3.3 Méthodes numériques**

Très souvent, les géométries ou les conditions aux limites des problèmes de diffusion thermique – objet de forme quelconque, multicouches, régimes variables, etc. – ne permettent pas de trouver des solutions mathématiques exactes. Les méthodes numériques permettent alors de calculer des valeurs approchées sur ordinateur. Parmi celles-ci, la méthode des différences finies est attractive à cause de sa relative simplicité [3,43,44,45]. Elle est parfois couplée avec d'autres méthodes comme celle des moments [46].

#### **3.3.1 Différences finies**

A titre d'exemple, nous allons indiquer très sommairement comment fonctionne la méthode des différences finies [47]. La discrétisation des variables est obtenues en découpant le temps et le domaine étudié par un maillage de forme et de dimensions adaptées. Les températures ne sont déterminées qu'en des nœuds, placés "au centre" des mailles. Les indices sont définis *figure AIII-4*.

Exprimons l'équation de la chaleur (IV-1) en différences finies, en régime permanent, sans génération interne de chaleur, pour une maille interne. La conductivité thermique  $k$  est constante, la relation (IV-1) devient :

$$(\partial^2 T / \partial x^2) + (\partial^2 T / \partial y^2) = 0$$

La valeur de la dérivée seconde  $(\partial^2 T / \partial x^2)$  au point nodal  $m, n$  peut s'approximer par :

$$(\partial^2 T / \partial x^2) \big|_{m,n} \approx [(\partial T / \partial x) \big|_{m+1/2,n} - (\partial T / \partial x) \big|_{m-1/2,n}] / \Delta x$$

A leur tour, les gradients de température peuvent s'exprimer par :

$$(\partial T / \partial x) \big|_{m+1/2,n} \approx (T_{m+1,n} - T_{m,n}) / \Delta x \quad \text{et} \quad (\partial T / \partial x) \big|_{m-1/2,n} \approx (T_{m,n} - T_{m-1,n}) / \Delta x$$

Par substitution on obtient :

$$(\partial^2 T / \partial x^2) \big|_{m,n} \approx (T_{m+1,n} + T_{m-1,n} - 2T_{m,n}) / (\Delta x)^2$$

De même en  $y$  :

$$(\partial^2 T / \partial y^2) \big|_{m,n} \approx (T_{m,n+1} + T_{m,n-1} - 2T_{m,n}) / (\Delta y)^2$$

D'où, en utilisant un maillage où  $\Delta x = \Delta y$  :

$$T_{m,n+1} + T_{m,n-1} + T_{m+1,n} + T_{m-1,n} - 4T_{m,n} = 0 \quad (13)$$

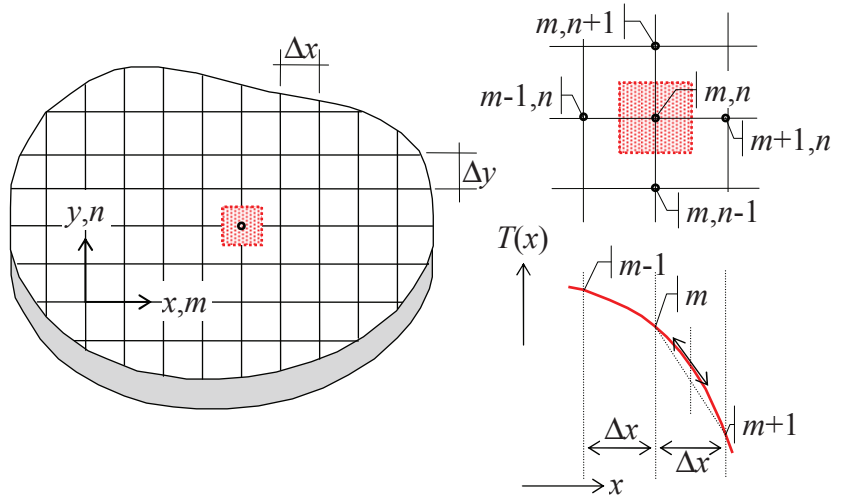


figure AIII-4 : méthode des différences finies en 2D et en régime permanent, traitement d'une maille élémentaire (d'après [47])

L'équation différentielle exacte a été transformée en une équation algébrique approchée. C'est pour le traitement des nœuds périphériques qu'interviennent les conditions aux limites et la conductivité thermique. Les logiciels travaillent ensuite de proche en proche ou en parallèle pour résoudre toutes les équations et obtenir une répartition de température approchée. L'application de la loi de Fourier fournit les flux de chaleur.

Il est évident que la qualité de l'approximation dépend beaucoup, entre autres, de la densité du maillage et de la précision des calculs. De plus, pour un problème à une dimension  $z$  dépendant du temps  $t$ , le critère de stabilité pour une solution convergente s'écrit [29] :

$$D \Delta t / (\Delta z)^2 < 1/2 \quad (13)$$

ce qui impose un découpage du temps très fin avec des couches minces, et donc augmente considérablement les temps de calcul.

### 3.3.2 Evolution des températures d'une couche d'ITO traitée par laser à excimères

La méthode des différences finie a été employée par T. Szörényi *et al.* [3] à propos d'une couche d'ITO d'épaisseur  $d_{ito} = 500$  nm, déposée sur un substrat de verre. Le laser était équipé d'un homogénéiseur de faisceau, la longueur d'onde 248 nm, et la durée d'une impulsion  $t_p = 23$  ns. La figure AIII-5 montre l'évolution simulée des températures de la couche, en surface et à l'interface avec le verre, suite à un tir unique, pour quatre fluences, de 190 à 400 mJ.cm<sup>-2</sup>.

Conformément aux constatations expérimentales des auteurs, les températures de fusion (2300 K) et d'évaporation (3600 K) sont atteintes en surface vers 190 - 200 et 400 mJ.cm<sup>-2</sup> (repérables par des paliers sur les courbes).

Notons que la température de fusion ( $2127\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) retenue par [3] est plus élevée que la valeur que nous avons choisie ( $1912\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), et que deux paramètres mal connus ( $C_p$  de  $\text{In}_2\text{O}_3$  fondu, et  $\alpha$  de  $\text{In}_2\text{O}_3$  gaz) ont été ajustés pour une bonne conformité de la simulation.

Nous remarquons que, dans ce travail, la fluence nécessaire à un début de fusion du sommet de la couche est un peu supérieure au seuil de  $152\text{ mJ.cm}^{-2}$  estimé en 2.2.2, à  $248\text{ nm}$ .

A la fin de l'impulsion, la température d'interface avec le verre reste très basse. C'est une conséquence logique de l'épaisseur  $d_{\text{ito}}$  de cette couche, supérieure à la profondeur de diffusion que nous avons calculée ( $z_{d248} = 420\text{ nm}$ ).

Par ailleurs, sur les courbes présentées, les températures de couche continuent à croître quelque temps après la fin de l'impulsion. C'est, selon nous, une conséquence de la réflexion partielle du flux de chaleur sur l'interface 2 [28,29] et de l'épaisseur de la couche.

Si (de manière un peu différente du § IV-2.3) le "temps de diffusion"  $t'_d$  est défini par :  $t'_d = d_{\text{ito}}^2/D$  [14],  $t'_d = 109\text{ ns}$  (calculé avec les données de [3]). L'épaisseur de la couche conduit ici à  $t'_d > t_p$ , alors que  $t'_d \approx t_p$  dans les deux cas que nous avons traités. Le temps de diffusion long "étale" dans le temps les effets de l'impulsion laser. Les températures tendent ensuite à s'homogénéiser en quelques centaines de ns, ce qui justifie à nouveau l'emploi de la méthode des capacités discrètes (§ 2.2.4) pour estimer le temps de refroidissement  $t_r$ .

*Nota* : A forte fluence, les auteurs considèrent que le panache n'est constitué que de vapeurs issues de la couche, chauffées par le faisceau laser et formant un plasma. Le panache écrante partiellement la fluence incidente sur la couche, mais aucun chauffage indirect de la couche à partir du plasma n'est pris en compte dans la simulation.

### 3.4 Méthodes analytiques

Il est possible d'obtenir des solutions exactes aux équations de conduction de la chaleur dans des cas plus complexes que celui du solide semi-infini évoqué au § 2.2.2. Deux procédures sont utilisées [48] : le recours à la transformée de Laplace, ou une méthode de séparation de variables. Sans entrer dans les développements mathématiques de ces méthodes, nous allons examiner, à l'aide d'exemples tirés de la littérature, ce qu'elles apportent à la connaissance du champ de température induit par un tir laser sur une couche mince.

#### 3.4.1 Méthode de la transformée de Laplace

La méthode de la transformée de Laplace a été utilisée par B.S. Yilbas et S.Z. Shuja [18] pour une impulsion laser à la surface d'un métal semi-infini. M.K. El-Adawi *et al.* [49,50] l'ont appliquée à une couche métallique sur un substrat en verre, mais sous irradiation continue. T. Yagi *et al.*, puis T. Ashida *et al.* [14,13], ont caractérisé la diffusivité d'une couche d'ITO dans un sandwich Mo/ITO/Mo déposé sur silice, grâce à un laser picoseconde. L'analyse des résultats a été réalisée à partir d'un modèle analytique à une dimension. N.-H.

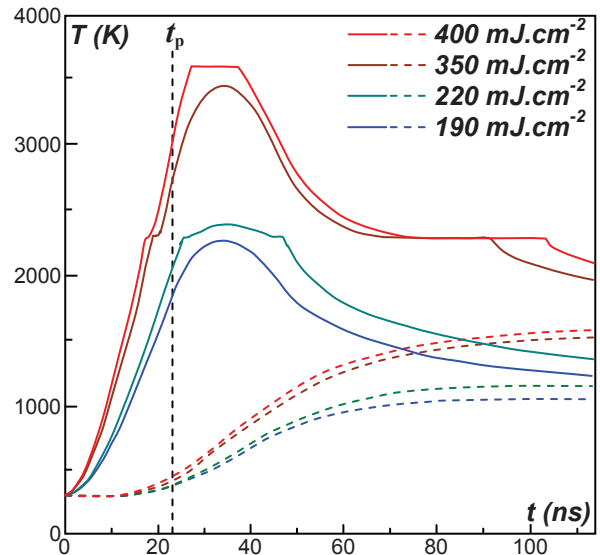


figure AIII-5 : températures d'une couche d'ITO en surface (traits pleins) et à l'interface avec le substrat (tirets) suivant la fluence, d'après [3] (laser :  $248\text{ nm}$ ,  $23\text{ ns}$ )



Cheung [29] a calculé le profil de température d'un film mince d'aluminium sur verre sous l'impulsion d'un laser YAG doublé en fréquence, par une approche semi-analytique. La profondeur d'absorption optique a été considérée nulle (échauffement à partir de la surface), et le coefficient d'absorption optique  $\alpha$  était dépendant de la température, d'où la nécessité de fractionner le temps d'impulsion. En faisant abstraction de ce raffinement, l'expression citée de la température en fonction du temps  $t$  et de la profondeur  $z$  dans la couche est proche parente de la relation (8) du § 2.2.2, soit, avec les mêmes notations :

$$T(z,t) - T_i = \frac{\phi_s z_d}{k} \sum_m R_\phi^m \times \text{Ierfc} \left( \frac{|z - 2md_{\text{ito}}|}{z_d} \right) \quad (15)$$

où :  $R_\phi$  est défini par (9), et où l'intégrale  $\text{Ierfc}$  vaut [27] :  $\text{Ierfc}(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-\zeta^2) - \zeta \text{erfc} \zeta$ .

On notera la présence du coefficient de réflexion  $R_\phi$  et de la sommation, qui est poursuivie jusqu'à ce que la contribution du terme  $m+1$  devienne négligeable.

Dans ces travaux, les paramètres des matériaux sont généralement pris constants, les changements de phase ne sont pas considérés. La présence de sommations pour les multicouches impose le recours à l'ordinateur et limite l'intérêt d'une solution exacte.

### 3.4.2 Méthode de séparation des variables

Afin d'illustrer la deuxième méthode, nous résumons ci-dessous le début de la démarche de séparation des variables avec développement en séries de fonctions orthogonales, utilisée par N.D. Milošević et M. Raynaud [51,52], pour décrire la conduction dans un échantillon cylindrique bicouche excité par un tir laser en surface.

Avec un flux de chaleur incident réduit à un pic de Dirac et absorbé en surface, l'équation de la chaleur en s'écrit coordonnées cylindriques  $(z, r, t)$  :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (16)$$

Le problème peut être résolu par séparations des variables en écrivant :  $T(z,r,t) = \Psi(z)\Phi(r)\Gamma(t)$ . L'équation (16) devient :

$$\frac{1}{\Psi} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{1}{\Phi} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \right) - \frac{1}{D} \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = 0 \quad (16)$$

Cette égalité ne peut être réalisée que si chaque terme est constant, soit :

$$\frac{1}{\Phi} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \right) = -v^2, \text{ et } \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = -\delta^2 \quad (18)$$

Les formes générales des fonctions propres s'écrivent :

$$\Phi_i = J_0(v_i r); \quad \Gamma_n = \exp(-\delta_n^2 t); \quad \Psi_{n,i} = A \sin(\zeta_{n,i} z) + B \cos(\zeta_{n,i} z) \quad (19)$$

où  $J_0$  est une fonction de Bessel, et  $\zeta^2 = (\delta^2/D) - v^2$ .

La température s'obtient par sommation pour chaque valeur propre indépendante et entière  $v_i$  et  $\delta_n$  :

$$T(z,r,t) = \sum_i \sum_n P_{n,i} \Psi_{n,i}(z) \Phi_i(r) \Gamma_n(t) \quad (20)$$

où les coefficients  $P_{n,i}$  sont déterminés par l'orthogonalité des fonctions propres et dépendent des conditions aux limites (que nous n'avons pas détaillées ici). Les expressions finales, suivant chaque cas de conditions aux limites envisagé, sont passablement complexes.



Pour traiter de films minces excités par un tir laser, [24,53] ont également utilisé cette méthode, avec le recours à des fonctions de Green [48]. Depuis Fourier, le développement de ce type de solution exacte reste un domaine de recherche actif. A l'évidence, il ne peut s'aborder sans une solide maîtrise des outils mathématiques associés [48], ni sans d'importants moyens de calcul.

Pour autant, dans les travaux que nous avons pu recenser, les caractéristiques thermiques des matériaux restent constantes avec la température. Implicitement le domaine de températures est donc limité, et les changements de phase ne sont toujours pas envisagés.

### **3.5 Dynamique moléculaire**

Depuis une dizaine d'années, la "dynamique moléculaire" (ou "simulation atomistique" [54,55]) est appliquée à l'étude de problèmes variés. Elle consiste en une simulation informatique des mouvements des atomes au cours du temps. Chaque atome est considéré comme une masse ponctuelle soumise à des forces exercées par les atomes qui l'entourent. La mécanique newtonienne est appliquée. Les forces dérivent de potentiels d'interaction généralement classés en deux catégories : les interactions binaires proches (qui conduisent éventuellement à des liaisons chimiques), et les interactions des atomes environnants qui sont traitées globalement [56].

Les accélérations, vitesses (énergies), positions, sont déterminées à des intervalles de temps très courts, de l'ordre de la femtoseconde ( $10^{-15}$  s), pour saisir le détail des vibrations moléculaires ou de réseau, dont les fréquences correspondent aux absorptions infrarouge ( $\lesssim 10^{14}$  Hz). Dans une boîte de 3 à 5 nm, les mouvements de quelques milliers d'atomes sont suivis pendant une centaine de ps.

Une simulation commence généralement par une phase de stabilisation, à 0 K, à 300 K, ou à l'état gazeux, où l'on s'assure que les distributions de vitesse ou d'énergie correspondent aux statistiques pertinentes. La dynamique moléculaire retrouve statistiquement les constantes structurales et thermodynamiques des matériaux. Ensuite, dans le cas d'une irradiation par laser par exemple, le gain d'énergie des atomes est simulé par une augmentation de leur vitesse.

En se plaçant d'emblée au niveau de la statistique atomique, la dynamique moléculaire court-circuite les études de diffusion thermiques pour aller directement aux conséquences d'un tir en termes de structure du matériau. Elle gère les changements d'états et les évolutions transitoires loin de l'équilibre thermodynamique. La dynamique moléculaire fournit des informations de température, mais aussi d'onde de pression et de comportement mécanique. Ces études se sont révélées particulièrement fécondes dans le régime d'ablation par laser femtoseconde [57,58] ou picoseconde [59], avec la mise en évidence de phénomènes tels que l'explosion de phase, la spallation, la fragmentation (*cf.* § IV-2.3).

Les interactions avec les lasers nanosecondes sont à la limite de ce que peut décrire la dynamique moléculaire car ses temps et ses distances d'analyse sont très courts. En régime nanoseconde, même si des changements de phase interviennent toujours dans des conditions hors équilibre (avec explosion de phase), le refroidissement du matériau par conduction thermique dissipe une plus grande part de l'énergie d'un tir, et les phénomènes se rapprochent des processus thermiques "simples" tels que la vaporisation [57,60,61]. En outre, nous n'avons pas connaissance d'une étude en dynamique moléculaire concernant l'action d'un laser sur un multicouche.

Pour réaliser une simulation par dynamique moléculaire, il faut disposer d'une bibliothèque de potentiels et de moyens de calcul massifs. Et la confrontation aux résultats expérimentaux n'est pas simple.

Le développement de stratégies de calculs parallèles pour ces simulations est un domaine d'étude actif [62]. Pour contourner les difficultés, la dynamique moléculaire est parfois associée à d'autres techniques de simulation sur ordinateur, méthode des deux températures pour le couplage des photons [59], simulation de Monte Carlo pour l'expansion du panache [63], ... Ou bien, des simplifications permettent d'étendre le domaine d'analyse, réduction à deux dimensions [58,61], modèle de *breathing sphere* où une molécule complexe est traitée comme une seule particule [63], ...

## **4 Conclusion**

L'étude thermique d'une couche mince d'ITO soumise à un tir laser excimère est un problème ardu. Dans un premier temps, nous avons obtenu des ordres de grandeur grâce à des hypothèses simplificatrices.

En considérant la couche comme un solide semi-infini, nous avons obtenu des valeurs encadrées pour les fluences nécessaires à la constatation d'un début de fusion. Ces valeurs sont compatibles avec nos constatations expérimentales. Nous avons brièvement discuté les limites de la méthode. Nous avons montré également que la diffusion thermique latérale n'intervenait qu'au second ordre dans la précision de la gravure.

Par la méthode des capacités discrètes, nous avons déterminé un temps de refroidissement après chaque tir de l'ordre de la milliseconde, tant que l'ITO reste en couche mince. Un tel temps assure *a priori* l'absence d'échauffement cumulatif avec les taux de répétition accessibles par nos lasers.

Nous avons ensuite examiné des méthodes de simulation plus évoluées. Après un rapide coup d'œil dans tous les "tiroirs" de la conduction thermique, les différentes méthodes se différencient principalement par l'échelle de temps sur laquelle elles sont pertinentes. La simulation par différences finies, malgré ses imperfections, nous semble rester la méthode la plus adaptée à la simulation des effets d'un tir laser nanoseconde sur une couche mince d'ITO. Les travaux de T. Szörényi *et al.* [3] ont retenu particulièrement notre attention car ils ont porté à peu de choses près sur le cas que nous traitons.

## **Bibliographie de l'annexe III**

- <sup>1</sup> Notices techniques Corning : 1737 MIE 101, (11/2004), et 1737 F, (07/1998).
- <sup>2</sup> Cerac technical publications, *ITO, Indium tin oxide for optical coating* : <http://www.cerac.com/pubs/proddata/ito.htm>
- <sup>3</sup> M. Marezio, *Refinement of the crystal structure of  $\text{In}_2\text{O}_3$  at two wavelengths*, Acta Cryst., **20**, (1966), pp. 723-728.
- <sup>4</sup> T. Szörényi, L.D. Laude, I. Bertóti, Z. Kantor and Zs. Geretovszky, *Excimer laser processing of indium-tin-oxide films : an optical investigation*, J. Appl. Phys., **78**, 10, (1995), pp. 6211-6219.
- <sup>5</sup> D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 82<sup>nd</sup> ed., (2001-2002), CRC Press, Boca Raton, FL 33431, ch. 4.
- <sup>6</sup> S.K. Choi and J.I. Lee, *Effect of film density on electrical properties of indium tin oxide films deposited by dc magnetron reactive sputtering*, J. Vac. Sci. Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, **19**, 5, (2001), pp. 2043-2047.
- <sup>7</sup> W.F. Wu and B.-S. Chiou, *Mechanical properties of r.f. magnetron sputtered indium tin oxide films*, Thin Solid Films, **293**, 1-2, (1997), pp. 244-250.
- <sup>8</sup> D.A. Willis, *Thermal mechanism of laser micromachining of indium tin oxide*, Proceedings of SPIE, **5339**, Photon processing in microelectronics and photonics III, (2004), pp. 313-320.
- <sup>9</sup> D.G. Neerincx and T.J. Vink, *Depth profiling of thin ITO films by grazing incidence X-ray diffraction*, Thin Solid Films, **278**, 1-2, (1996), pp. 12-17.
- <sup>10</sup> XXX, Reade.com, *ITO* : [http://www.reade.com/index.php?option=com\\_content&task=view&id=262&Itemid=11](http://www.reade.com/index.php?option=com_content&task=view&id=262&Itemid=11)
- <sup>11</sup> K.Y. Kim and S.B. Park, *Preparation and property control of nano-sized indium tin oxide particle*, Materials Chemistry and Physics, **86**, 1, (2004), pp. 210-221.
- <sup>12</sup> E.H.P. Cordfunke, E.F. Westrum, *The heat capacity and derived thermophysical properties of  $\text{In}_2\text{O}_3$  from 0 to 1000 K*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **53**, 3, (1992), pp. 361-365.
- <sup>13</sup> T. Ashida, A. Miyamura, N. Oka, Y. Sato, T. Yagi, N. Taketoshi, T. Baba and Y. Shigesato, *Thermal transport properties of polycrystalline tin-doped indium oxide films*, J. Appl. Phys., **105**, 7, (2009), 073709, 4p.
- <sup>14</sup> T. Yagi, K. Tamano, Y. Sato, N. Taketoshi, T. Baba and Y. Shigesato, *Analysis on thermal properties of tin doped indium oxide films by picosecond thermoreflectance measurement*, J. Vac. Sci. Tech. A, **23**, 4, (2005), pp. 1180-1186.
- <sup>15</sup> M. Schott, W. Dauth, M. Kutzner, B. Gehman and S. Vahlstrom, *Method of preparing indium oxide / tin oxide target for cathodic sputtering*, Brevet US 6187253 B1, (2001).
- <sup>16</sup> C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris, 7<sup>ème</sup> ed., (1988) ch. 6.
- <sup>17</sup> T. Ashida, A. Miyamura, Y. Sato, T. Yagi, N. Taketoshi, T. Baba and Y. Shigesato, *Effect of electrical properties on thermal diffusivity of amorphous zinc oxide films*, J. Vac. Sci. Tech. A, **25**, 4, (2007), pp. 1178-1183.
- <sup>18</sup> B.S. Yilbas and S.Z. Shuja, *Heat transfer analysis of laser heated surfaces – conduction limited case*, Applied Surface Science, **108**, 1, (1997), pp. 167-175.
- <sup>19</sup> G. Petite, *Mécanismes fondamentaux de l'ablation laser femtoseconde en "flux intermédiaire"*, actes de l'école thématique, Porquerolles, sept. 2004, Lasers et technologies femtosecondes, (2005), p. 319, préprint sur arxiv.org : <http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0502/0502132.pdf>.
- <sup>20</sup> E. Matthias, M. Reichling, J. Siegel, O.W. Käding, S. Petzoldt, H. Skurk, P. Bizenberger and E. Neske, *The influence of thermal diffusion on laser ablation of metal films*, Appl. Phys. A, **58**, 2 (1994), pp. 129-136.
- <sup>21</sup> F.P. Incropera and D.P. DeWitt, *Introduction to heat transfer*, J. Wiley & sons, New York, 3<sup>rd</sup> ed., (1996), ch. 5.7 : *The Semi-Infinite Solid*.
- <sup>22</sup> Cl. Saint-Blanquet et B. Fourcher, *Conduction de la chaleur*, ch. 6, cours de spécialité en ligne de l'Université de Nantes : <http://www.sciences.univ-nantes.fr/physique/perso/blanquet/>
- <sup>23</sup> N. Semmar, *Cinétique de fusion induite par les lasers pulsés nanosecondes : modélisation, simulation, et expériences dans le cas des métaux et d'un semiconducteur*, Journées thématiques SFT, Le Creusot, 26/01, (2006).
- <sup>24</sup> J.C. Conde, F. Lusquiños, P. González, B. León and M. Pérez-Amor, *Temperature distribution in a material heated by laser radiation : modelling and application*, Vacuum, **64**, 3-4, (2002), pp. 359-366.
- <sup>25</sup> R. Fabbro, *Traitement des matériaux par laser, mécanismes d'interaction et processus physiques*, support de cours polycopié, collège de Polytechnique, Palaiseau, 26/01/1995.
- <sup>26</sup> F.P. Incropera and D.P. DeWitt, *Introduction to heat transfer*, J. Wiley & sons, New York, 3<sup>rd</sup> ed., (1996), table B2 : *Gaussian error function*.

- <sup>27</sup> Cl. Saint-Blanquet et B. Fourcher, *Conduction de la chaleur*, annexe 2, cours de spécialité en ligne de l'Université de Nantes : <http://www.sciences.univ-nantes.fr/physique/perso/Blanquet/>
- <sup>28</sup> Z. Suszyński, M. Maliński and L. Bychto, *Thermal parameters measurement method of electronic materials*, IEEE transactions on components, packaging, and manufacturing technology, part A, **21**, 3, (1998), pp. 424-433.
- <sup>29</sup> N.-H. Cheung, *Pulse laser heating of thin films : an efficient algorithm for computing temperature profiles*, J. Appl. Phys., **70**, 12, (1991), pp. 7654-7656.
- <sup>30</sup> F.P. Incropera and D.P. DeWitt, *Introduction to heat transfer*, J. Wiley & sons, New York, 3<sup>rd</sup> ed., (1996), ch. 5.2 : *Validity of the lumped capacitance method*.
- <sup>31</sup> F.P. Incropera and D.P. DeWitt, *Introduction to heat transfer*, J. Wiley & sons, New York, 3<sup>rd</sup> ed., (1996), ch. 1.2 : *Physical origins and rate equations*.
- <sup>32</sup> F.P. Incropera and D.P. DeWitt, *Introduction to heat transfer*, J. Wiley & sons, New York, 3<sup>rd</sup> ed., (1996), table 3.2 : *Thermal resistance of representative solid/solid interfaces*.
- <sup>33</sup> P. Tounsi, *Méthodologie de la conception thermique des circuits électroniques hybrides et problèmes connexes*, Thèse du LAAS, Toulouse, (1992-1993).
- <sup>34</sup> P. Dupuy, *Modèles thermiques et méthodologie d'analyse thermique pour circuits intégrés de puissance de type "Smart Power"*, Thèse du LAAS, Toulouse, (1998).
- <sup>35</sup> W. Habra, *Développement de modèles thermiques compacts en vue de la modélisation électrothermique des composants de puissance*, Thèse du LAAS, Toulouse, (2007).
- <sup>36</sup> D. de Cogan, *Propagation analysis for thermal modelling*, IEEE transactions on components, packaging and manufacturing technology – part A, **21**, 3, (1998), pp. 418-423.
- <sup>37</sup> W. Habra, P. Tounsi and J.M. Dorkel, *Transient compact modelling for multichips components*, International Workshop on Thermal Investigation of ICs and Systems, Belgirate Lake Maggiore, ed. TIMA, Grenoble, (2005), pp. 129-134.
- <sup>38</sup> M.A. Karam, *A thermal wave approach for heat transfer in a nonuniform soil*, Soil Sci. Soc. Am. J., **64**, (2000), pp. 1219-1225.
- <sup>39</sup> A. Rosencwaig and A. Gersho, *Theory of the photoacoustic effect with solids*, J. Appl. Phys., **47**, 1, (1976), pp. 64-69.
- <sup>40</sup> P. Charpentier, F. Lepoutre and L. Bertrand, *Photoacoustic measurements of thermal diffusivity description of the "drum effect"*, J. Appl. Phys., **53**, 1, (1982), pp. 608-614.
- <sup>41</sup> A. Rosencwaig, J. Opsal, W.L. Smith and D.L. Willenborg, *Detection of thermal waves through optical reflectance*, Appl. Phys. Lett., **46**, 11, (1985), pp. 1013-1015.
- <sup>42</sup> D.W. Tang and N. Araki, *The wave characteristics of thermal conduction in metallic films irradiated by ultra-short laser pulses*, J. Phys. D: Appl. Phys., **29**, 10, (1996), pp. 2527-2533.
- <sup>43</sup> W. Dai and R. Nassar, *A finite difference scheme for solving the heat transport equation at the microscale*, Numerical Methods for Partial Differential Equations, **15**, 6, (1999), pp. 697-708.
- <sup>44</sup> W. Dai and R. Nassar, *A compact finite difference scheme for solving a three-dimensional heat transport equation in a thin film*, Numerical Methods for Partial Differential Equations, **16**, 5, (2000), pp. 441-458.
- <sup>45</sup> P. Schaaf, *Laser nitriding of metals*, Progress in materials science, **47**, 1, (2002), pp. 1-161.
- <sup>46</sup> S.J. DeSilva and Cho Lik Chan, *Coupled boundary element method and finite difference method for the heat conduction in laser processing*, Applied Mathematical Modelling, **32**, 11, (2008), pp. 2429-2458.
- <sup>47</sup> F.P. Incropera and D.P. DeWitt, *Introduction to heat transfer*, J. Wiley & sons, New York, 3<sup>rd</sup> ed., (1996), ch. 4.4 : *Finite difference equations*.
- <sup>48</sup> Cl. Saint-Blanquet et B. Fourcher, *Conduction de la chaleur*, ch. 4, 6 & 7, cours de spécialité en ligne de l'Université de Nantes : <http://www.sciences.univ-nantes.fr/physique/perso/Blanquet/>
- <sup>49</sup> M.K. El-Adawi, M.A. Abdel-Naby and S.A. Shalaby, *Laser heating of a two-layer system with a constant surface absorption : an exact solution*, Int. J. Heat Mas Transfer., **38**, 5, (1995), pp. 947-952.
- <sup>50</sup> M.K. El-Adawi, S.A. Shalaby and M.A. Abdel-Naby, *Laser heating of a two-layer system with temperature dependant front surface absorptance*, Vacuum, **46**, 1, (1995), pp. 37-42.
- <sup>51</sup> N.D. Milošević and M. Raynaud, *Analytical solution of transient heat conduction in a two-layer anisotropic cylindrical slab excited superficially by a short laser pulse*, International Journal of Heat and Mass Transfer, **47**, (2004), pp. 1627-1641.
- <sup>52</sup> N.D. Milošević, M. Raynaud and K.D. Maglić, *Simultaneous estimation of the thermal diffusivity and thermal contact resistance of thin solid films and coatings using the two-dimensional flash method*, International Journal of Thermophysics, **3** (2003), pp. 799-819.
- <sup>53</sup> M.A. Al-Nimr, M. Alkam and V. Arpaci, *Heat transfer mechanism during short-pulse laser heating of two-layer composite thin films*, Heat and Mas Transfer, **38** (2002), pp. 609-614.
- <sup>54</sup> X.W. Zhou, H.N.G. Wadley, R.A. Johnson, D.J. Larson, N. Tabat, A. Cerezo, A.K. Petford-Long, G.D.W. Smith, P.H. Clifton, R.L. Martens, and T.F. Kelly, *Atomic scale structure of sputtered metal multilayers*, Acta Mater., **49**, (2001), pp. 4005-4015.

- 
- <sup>55</sup> P. Ganster, *Modélisation atomistique de l'oxydation du silicium : contrainte et diffusion*, conférence à l'INSA de Rennes, mai, (2009).
- <sup>56</sup> M.W. Finnis and J.E. Sinclair, *A simple empirical N-body potential for transition metals*, Philosophical Magazine A, **50**, 1, (1984), pp. 45-55.
- <sup>57</sup> L.J. Lewis and D. Perez, *Laser ablation with short and ultrashort laser pulses : basic mechanisms from molecular-dynamics simulations*, Applied Surface Science, **255**, 10, (2009), pp. 5101-5106.
- <sup>58</sup> D. Perez and L.J. Lewis, *Molecular-dynamics study of solids under femtosecond laser pulses*, Physical Review B, **67**, 18, (2003), 184102, 15 p.
- <sup>59</sup> L.V. Zhigilei, Z. Lin and D.S. Ivanov, *Molecular dynamics study of short-pulse laser melting, recrystallization, spallation, and ablation of metal targets*, Proceedings of IMECE, Nov. 2006, Chicago, ed. ASME, (2006).
- <sup>60</sup> S. Georgiou and A. Koubenakis, *Laser-induced ejection from model molecular solids and liquids : mechanisms, implications, and applications*, Chem. Rev., **103**, 2, (2003), pp. 349-393.
- <sup>61</sup> D. Perez, L.J. Lewis, P. Lorazo and M. Meunier, *Ablation of molecular solids under nanosecond laser pulses : the role of inertial confinement*, Applied Physics Letter, **89**, 14, (2006), 141907 (3 p.).
- <sup>62</sup> O. Coulaud, *Méthodes de parallélisation pour la dynamique moléculaire*, Projet Numath, Conférence au pôle de calcul intensif, Rennes, sept., (2000).
- <sup>63</sup> L. V. Zhigilei, E. Leveugle, B.J. Garrison, Y. G. Yingling and M. I. Zeifman, *Computer simulations of laser ablation of molecular substrates*, Chem. Rev., **103**, 2, (2003), pp. 321-347.

## Annexe IV

### Résolution de la gravure excimère limitée par la diffraction

#### Table des matières de l'annexe IV

1 Quelques rappels théoriques.....	45
1.1. Diffraction de Fraunhofer.....	45
1.1.1 Figure de diffraction autour d'une image géométrique, image d'un point.....	45
1.1.2 Cas particuliers .....	46
1.1.3 Limites de résolution.....	46
1.1.4 Diaphragmes de transparence non uniforme.....	47
1.1.5 Figure de diffraction autour d'une image géométrique, image complète en éclairage cohérent .....	47
1.1.5 Figure de diffraction autour d'une image géométrique, image complète en éclairage incohérent.....	48
1.2 Diffraction de Fresnel.....	49
2 Analyse des résultats expérimentaux et discussion.....	50
2.1 Divergence / convergence du faisceau .....	50
2.2 Cohérence.....	50
2.3 Nombre de Fresnel .....	51
2.4 Limites de résolution.....	51
2.4.1 Diffraction par la monture de la lentille .....	51
2.4.2 Diffraction par la pupille virtuelle due aux limites "naturelles" du faisceau .....	52
2.4.3 Pupille virtuelle agrandie par la diffraction due au masque objet.....	52
2.4.4 Expérience d'apodisation via le masque objet.....	53
2.5 Images de dimensions finies, formation des franges.....	54
3 Possibilités d'amélioration.....	56
3.1 Homogénéiseur de faisceau à ½ lentilles (HY 120).....	56
3.2 Lentilles de champ .....	56
4 Conclusion.....	58
Bibliographie de l'annexe IV .....	59





Dans les expériences de gravure par laser sur la station de travail Optec, que ce soit sur les couches mince d'ITO, dans la réalisation de masques en titane sur verre [1], ou au perçage de vias dans un vernis diélectrique en BCB [2], nous obtenons habituellement l'impression de franges en bordure du motif de l'image projetée (*figures IV-10, AIV-1*). Ces franges sont particulièrement gênantes pour les motifs de petite taille et elles limitent la résolution du procédé. Suivant l'intensité du faisceau principal, l'ablation peut "sauter" d'une frange à l'autre sans possibilité de réglage intermédiaire. Dans les angles, l'addition des franges perpendiculaires provoque des gravures plus larges et irrégulières.

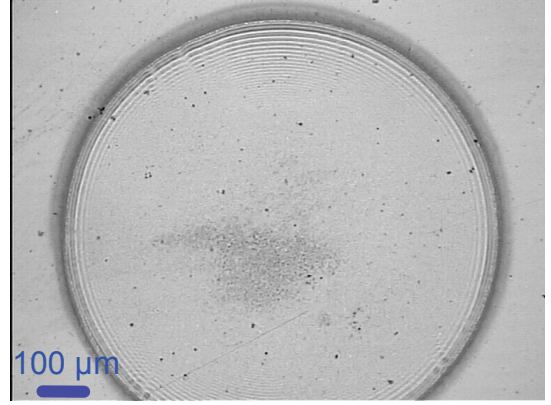


figure AIV-1 : image imprimée d'un trou rond, vernis BCB, 100 tirs, 112 mJ.cm<sup>-2</sup>

Les franges sont liées à l'image principale quelle que soit sa forme (*figure AIV-1*). Elles présentent les caractéristiques de phénomènes de diffraction. Nous nous proposons ci-dessous de préciser leur origine et les facteurs limitant la résolution.

## **1 Quelques rappels théoriques**

En notation complexe, la fonction d'onde d'une onde plane monochromatique se met sous la forme [3]:

$$\underline{\Psi}(\mathbf{r}, t) = A \cdot \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \phi)] \cdot \exp(-i\omega t) = \underline{\psi}(\mathbf{r}) \cdot \exp(-i\omega t),$$

où :  $\underline{\psi}(\mathbf{r}) = A \cdot \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \phi)]$  est l'amplitude complexe,  $\phi = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \varphi$  est la phase,  $\mathbf{r}(x, y, z)$  est le vecteur position d'un point de l'espace et  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde.

*Nota* : dans le cadre de l'approximation scalaire [4,5], cette fonction d'onde représente, par convention, la composante scalaire du vecteur champ électrique  $\mathbf{E}$  d'une onde électromagnétique (lumineuse).

L'énergie moyenne transportée par l'onde est proportionnelle à :  $|\underline{\psi}|^2 = \underline{\psi} \cdot \underline{\psi}^*$ .

### **1.1. Diffraction de Fraunhofer**

#### **1.1.1 Figure de diffraction autour d'une image géométrique, image d'un point**

Considérons un diaphragme  $D$  dans le plan  $xOy$  qui reçoit une onde plane en incidence normale ;  $t_D(x, y)$  est la transparence du diaphragme au point  $M(x, y)$  (*figure AIV-2-b*). Le principe de Huygens-Fresnel et l'approximation de Fraunhofer permettent de démontrer [6] que l'amplitude de l'onde diffractée à grande distance, et dans une direction quelconque issue de  $O$  définie par les angles  $\theta_x$  et  $\theta_y$ , est donnée par :

$$\underline{\psi}(u, v) \propto \iint_D t_D(x, y) \exp[-2i\pi(ux + vy)] dx dy$$

avec :  $u = (\sin \theta_x)/\lambda \approx \theta_x/\lambda$ ,  $v = (\sin \theta_y)/\lambda \approx \theta_y/\lambda$ . A une constante près,  $\underline{\psi}(u, v)$  est la transformée de Fourier de  $t_D(x, y)$ .  $u$  et  $v$  sont les variables conjuguées de  $x$  et  $y$ , ou "fréquences spatiales". L'intensité est donnée par :

$$I(u, v) \propto \left| \iint_D t_D(x, y) \exp[-2i\pi(ux + vy)] dx dy \right|^2 \quad (1)$$

Considérons maintenant l'image  $A_i B_i$  d'un objet  $A_o B_o$  formée par une lentille convergente  $L$ , de centre  $O$ , limitée par un diaphragme  $D$  (figure AIV-2-a). Ce montage est équivalent à un montage comportant deux lentilles  $L_1$  et  $L_2$  de distances focales respectives  $f_1 = d_o$ , et  $f_2 = d_i$  (figure AIV-2-b). La lentille  $L_1$  transforme les ondes sphériques issues des points  $Q_o$  de  $A_o B_o$  en ondes planes, la lentille  $L_2$  forme dans son plan focal une image ponctuelle  $Q_i$  correspondant à chaque direction issue de  $O$  vers l'infini.

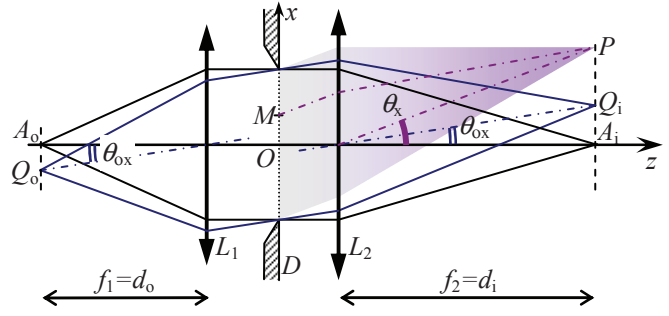
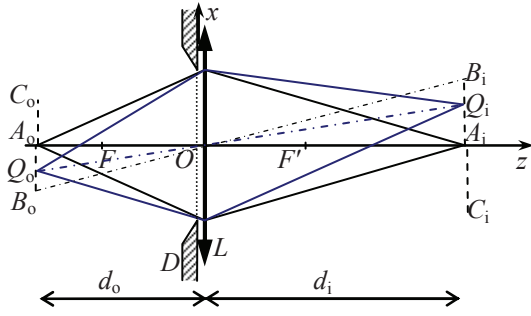


figure AIV-2-a : formation d'une image, lentille  $L$  avec diaphragme  $D$

figure AIV-2-b : montage équivalent à 2 lentilles

La phase de l'onde plane issue d'un point  $Q_o$  situé au voisinage de l'axe optique est :  $\phi_o = \sin\theta_{ox} + \sin\theta_{oy}$  ( $\theta_{ox}$  et  $\theta_{oy}$  sont les angles de  $OQ_o$  avec l'axe optique). On montre alors que l'intensité en un point quelconque  $P$  du plan image, défini par les angles  $\theta_x$  et  $\theta_y$ , est encore donnée par l'expression (1) à condition de poser :  $u = (\sin\theta_x - \sin\theta_{ox})/\lambda \approx (\theta_x - \theta_{ox})/\lambda$ , et  $v = (\sin\theta_y - \sin\theta_{oy})/\lambda \approx (\theta_y - \theta_{oy})/\lambda$ .

Les angles  $\theta_{ox}$  et  $\theta_{oy}$  définissent également la position de l'image géométrique  $Q_i$  dans le plan image. L'intensité au point  $P$  ne dépend donc que de la "distance"  $Q_i P$ . Ainsi, quand on déplace l'objet  $Q_o$  la figure de diffraction (créée par le diaphragme  $D$ ) accompagne l'image  $Q_i$  sans se déformer.

### 1.1.2 Cas particuliers

- diaphragme évidé rectangulaire  $a_D \times b_D$  [ $t_D(x, y) = 0$  ou  $1$ ] : la répartition de l'intensité est donnée par :  $I(u, v) = I_0 \left| \frac{\sin(\pi u a_D)}{\pi u a_D} \right|^2 \left| \frac{\sin(\pi v b_D)}{\pi v b_D} \right|^2$ , la fonction s'annule pour  $u = m_1/a_D$  et  $v = m_2/b_D$ , où  $m_1$  et  $m_2$  sont deux entiers non nuls, ou encore pour :  $\theta_x = \theta_{ox} + m_1 \lambda/a_D$ , et  $\theta_y = \theta_{oy} + m_2 \lambda/b_D$ . Les interfranges angulaires sont :  $\lambda/a_D$  et  $\lambda/b_D$ .

- diaphragme évidé circulaire de diamètre  $d_D$  : autour de l'image d'un point on obtient une "tache d'Airy", dont l'intensité est décrite par le carré d'une fonction de Bessel [7]. Les zéros d'intensité sont à :  $\theta = \theta_o + m \lambda/d_D$ , avec  $m = 1,22 ; 2,23 ; 3,24 ; 4,24 ; 5,24 ; \dots$

### 1.1.3 Limites de résolution

- Considérons d'abord le cas où l'objet est éclairé en lumière cohérente. Il est démontré [8] que l'ouverture du diaphragme  $d_D$  détermine la taille du détail minimum transmis par la

lentille (limite de résolution cohérente) :  $d_{\min,c} = 2\lambda d_o/d_D$  dans le plan objet, ou, comme  $A_i Q_i/A_o Q_o = d_i/d_o$ ,  $d_{\min,c} = 2\lambda d_i/d_D$  dans le plan image.

- En éclairage incohérent [8], le critère de Rayleigh est généralement adopté pour la séparation entre deux points, avec  $\Delta\theta_{\min} = 1,22.\lambda/d_D$  (diaphragme circulaire). Le détail minimum transmis a pour dimension :  $d_{\min,i} = 1,22.\lambda d_i/d_D$  dans le plan image. Cette limite est deux fois plus petite qu'en éclairage cohérent.

*Nota* : ce critère n'est pas forcément pertinent dans une expérience d'ablation. A la limite de résolution, il laisse un creux d'intensité de 27% entre les deux maxima, qui pourrait induire des résidus d'ablation à cet endroit.

#### 1.1.4 Diaphragmes de transparence non uniforme

Si on remplace le diaphragme évidé  $D$  par un écran absorbant, le choix de la fonction  $t_D(x,y)$  permet de modifier la figure de diffraction observée dans le plan image autour d'un point. Différents exemples sont traités à titre d'exercice dans [6]. En particulier, nous obtenons une apodisation (suppression des oscillations au pied de la tache principale) avec des transparences en  $\cos(\pi x/a_D)$ , en  $\exp(-x/a_D)$ , ou gaussienne en  $\exp(-\pi x^2)$ , mais la figure de diffraction est élargie, d'où une perte de résolution. Une transparence triangulaire  $t_D(x) = 1 \pm 2x/a_D$  conduit à une figure deux fois plus large et à un pas des oscillations double de ceux obtenus avec un diaphragme évidé de même ouverture.

Ainsi, avec des transparences non uniformes, les limites de résolution et les interfranges éventuellement observés ne dépendent plus uniquement de l'ouverture du diaphragme.

D'une manière générale, la réponse "impulsionnelle" (ponctuelle) observée dans le plan image de la lentille est le spectre en fréquences spatiales de la fonction de transparence  $t_D(x,y)$  du diaphragme  $D$ . Par exemple, un réseau sinusoïdal placé en  $D$ , de période  $p$ , limité par une fente de largeur  $a_D$ , fournira 3 pics principaux : le pic central de largeur  $u = 2 \times (1/a_D)$  qui représente la fréquence 0 (l'ouverture de la fente) et deux pics symétriques pour les fréquences spatiales  $u = 1/p$  et  $u = -1/p$  [9].

#### 1.1.5 Figure de diffraction autour d'une image géométrique, image complète en éclairage cohérent

Pour simplifier le problème et se limiter à une dimension (l'extension à deux dimensions est immédiate), nous considérons un objet lumineux infini en  $y$ , de largeur :  $C_o B_o = a_o = 2 \times A_o B_o$  (figure AIV-2-a) et un diaphragme diffractant  $D$  d'ouverture  $a_D$ , également infini en  $y$ , de transparence  $t_D(x) = 0$  ou 1. Autour de chaque point  $Q_i$  de l'image, (repéré par l'angle  $\theta_{ox}$ ), nous obtenons une figure de diffraction si  $Q_o$  est éclairé (i.e. si  $Q_i \subset C_i B_i$ ). Alors, autour de  $Q_i$ , l'amplitude dans la direction  $\theta_x$  ( $OP$ ) est donnée par le sinus cardinal :  $\underline{u}(u) \propto [\sin(\pi u a_D)/\pi u a_D]$ , avec :  $u = (\sin\theta_x - \sin\theta_{ox})/\lambda$  (réponse ponctuelle ou "impulsionnelle" du système optique).

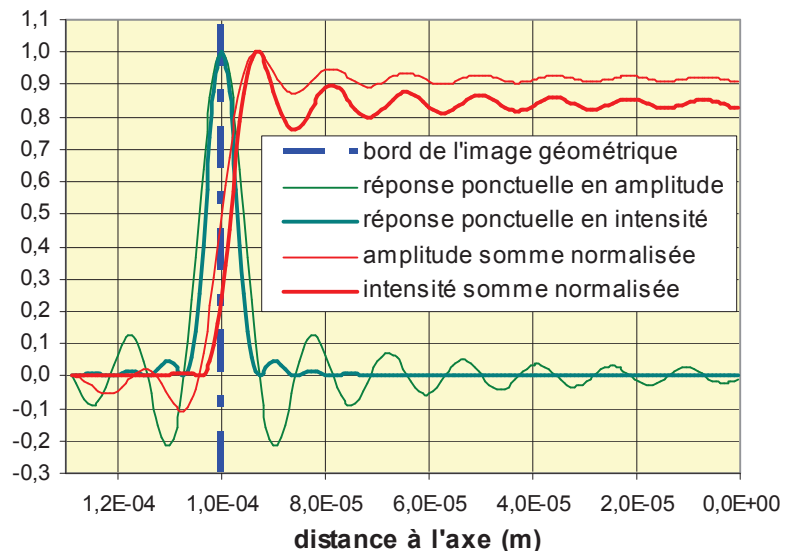
Mais en chaque point  $P$  du plan image (figure AIV2-b) se superposent les figures de diffraction entourant une infinité de points  $Q_i$ . Au passage par la lentille les relations de phase entre les différents points  $Q_o$  de l'objet sont conservées, et la lumière diffractée issue de chaque point  $Q_o$  est cohérente. "L'amplitude complexe en tout point  $P$  du plan image est [donc] la superposition linéaire des amplitudes complexes des figures de diffraction entourant les images géométriques des différents points de l'objet". Au grandissement transversal près,

la répartition d'amplitude  $\psi_i$  dans l'image complète résulte du produit de convolution entre la réponse impulsionnelle (le spectre du diaphragme) et répartition d'amplitude  $\psi_0$  dans l'objet [9].

Nous avons simulé numériquement sur le tableur Excel (*figure AIV-3*) l'amplitude résultante en chaque point  $P$ , en décrémentant  $\theta_{ox}$ , c'est-à-dire en déplaçant  $Q_i$  dans le plan image depuis  $B_i$  vers  $C_i$ , en prenant pour incrément d'angle  $\delta\theta = 0,1.\lambda/a_D$ . Le même incrément a été choisi pour  $\theta_x$ . L'intensité dans chaque direction  $\theta_x$  ( $OP$ ) a été obtenue ensuite en portant au carré l'amplitude somme.

L'image est caractérisée par des oscillations de l'intensité dans la partie lumineuse, amorties vers le centre, avec un pas angulaire constant :  $2.\lambda/a_D$  ( $2.d_i.\lambda/a_D$  dans le plan image), double de celui des oscillations de l'intensité la réponse impulsionnelle :  $\lambda/a_D$ .

La tache centrale de la réponse impulsionnelle se retrouve au bord de l'image. A partir du bord de l'image, nous retrouvons les mêmes pics (en amplitude) que dans la réponse impulsionnelle, avec les mêmes interférences.



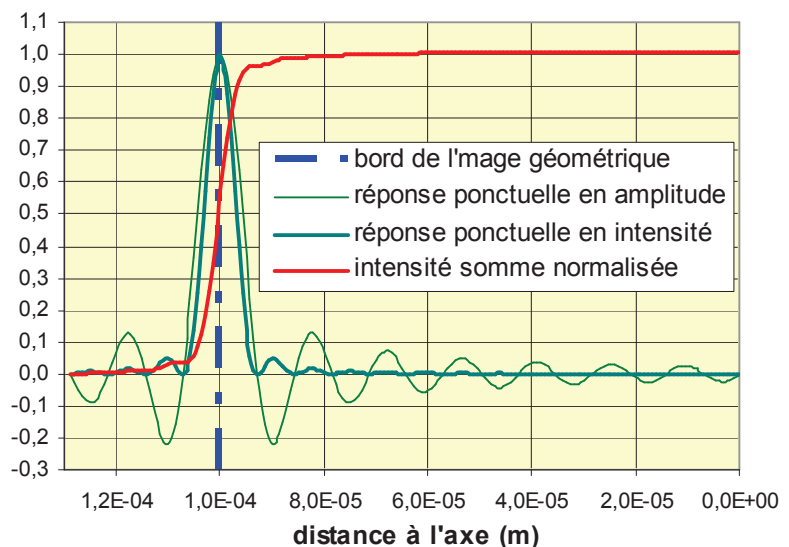
*figure AIV-3 : réponse ponctuelle et réponse cohérente de l'image,  $R_d = 5$*

*Remarque :* l'élévation au carré de l'amplitude de la réponse ponctuelle divise par 2 le pas puisque cette amplitude est alternativement positive et négative, alors que dans la partie lumineuse de l'image cohérente, l'amplitude reste toujours positive, son élévation au carré ne modifie pas le pas.

#### 1.1.5 Figure de diffraction autour d'une image géométrique, image complète en éclairage incohérent

Nous reprenons les calculs ci-dessus, mais les sommations aux points  $P$  sont faites directement en intensité (*figure AIV-4*).

La répartition de l'intensité dans l'image qui en résulte est "adoucie" au passage de l'image géométrique du bord de l'objet, mais nous ne notons plus aucune oscillation.

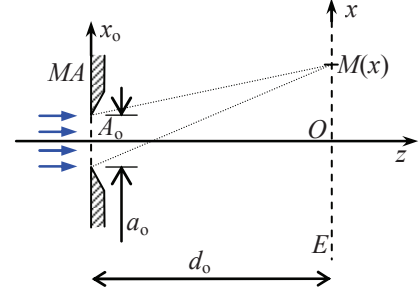


*figure AIV-4 : réponse ponctuelle et réponse incohérente de l'image,  $R_d = 5$*

## 1.2 Diffraction de Fresnel

Si nous souhaitons examiner les figures de diffraction en "champ proche", c'est-à-dire à courte distance d'une ouverture diffractante, et sans lentille, l'approximation de Fraunhofer n'est plus pertinente. Les phénomènes observés sont décrits par la théorie de Fresnel.

Pour raisonner dans un cas simple, considérons une fente (objet) diffractante  $MA$  infiniment longue en  $y$ , de largeur  $a_o$ , de transparence  $t_o(x_o) = 0$  ou  $1$ , éclairée par une onde plane (figure AIV-5). On montre que l'amplitude  $\underline{\psi}(x)$  de la vibration lumineuse au point  $M(x)$  sur un écran d'observation  $E$  situé à la distance  $d_o$  de l'objet est donnée par [10] :



$$\underline{\psi}(x) = \frac{1-i}{2} \underline{\psi}_s \int_{X_1}^{X_2} \exp\left(i\pi \frac{X^2}{2}\right) dX = \frac{1-i}{2} \underline{\psi}_s \times W_X \quad (2) \quad \text{figure AIV-5: diffraction de Fresnel}$$

avec le changement de variable :  $X = \sqrt{\frac{2}{\lambda d_o}}(x_o - x)$ ,  $X_1 = -\frac{a_o + 2x}{\sqrt{2\lambda d_o}}$ ,  $X_2 = \frac{a_o - 2x}{\sqrt{2\lambda d_o}}$ .

$\underline{\psi}_s$  est l'amplitude que nous aurions dans le plan d'observation sans la présence de la fente diffractante en amont.

L'intégrale  $W_X$  de (2) peut s'évaluer à l'aide des "intégrales de Fresnel" définies par :

$$C(w) = \int_0^w \cos \pi \frac{X^2}{2} dX \quad \text{et} \quad S(w) = \int_0^w \sin \pi \frac{X^2}{2} dX, \quad \text{dont les valeurs numériques sont tabulées.}$$

L'intensité au point  $M(x)$  dans le plan d'observation est :

$$I(x) = I_o(x) |W_X|^2 \quad \text{avec} \quad W_X = [C(X_2) - C(X_1)] + i[S(X_2) - S(X_1)] \quad (3)$$

La formule (3) permet de tracer la répartition de l'intensité dans le plan d'observation  $E$ . Elle est gouvernée par un nombre sans dimensions appelé "nombre de Fresnel" qui vaut :  $N_F = a_o^2 / 4 \lambda d_o$ , où  $a_o$  est l'ouverture du masque objet, et  $d_o$  la distance entre le masque objet et le plan d'observation (figure AIV-6) [10].

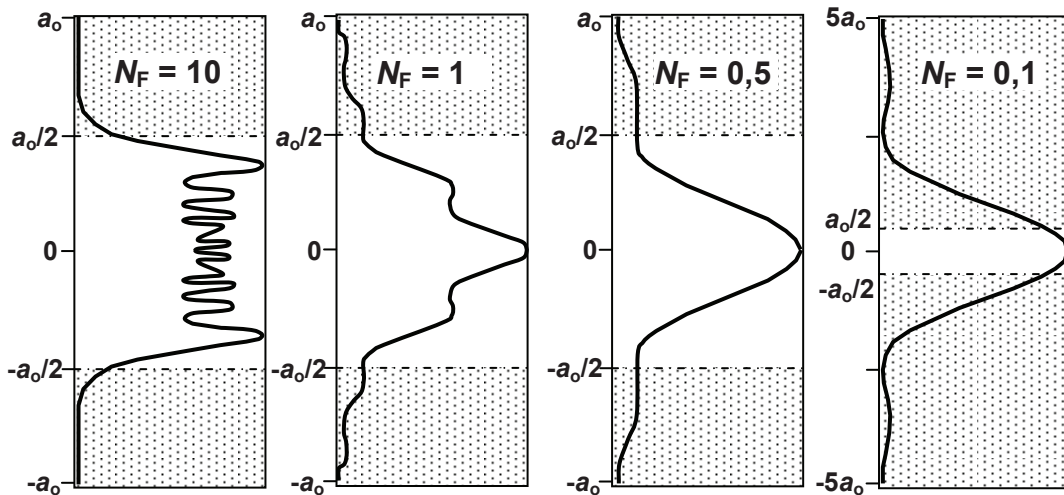


figure AIV-6 : diffraction de Fresnel pour une fente d'ouverture  $a_o$  éclairée par une onde plane, suivant la distance d'observation. En grisé l'ombre portée de la fente (d'après [10])



L'allure de la figure de diffraction change notablement quand nous nous éloignons de la fente. Quand l'écran d'observation est proche ( $N_F \gg 1$ ), la figure de diffraction est pratiquement l'ombre portée de la fente. Puis des ondulations à pas irrégulier apparaissent. A grande distance ( $N_F \ll 1$ ), nous retrouvons le régime de diffraction de Fraunhofer avec les premiers zéros de part et d'autre du maximum principal à  $\pm \lambda d_o/a_o$ .

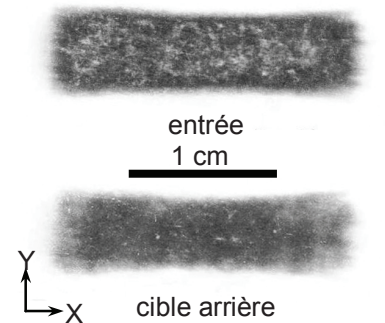
## 2 Analyse des résultats expérimentaux et discussion

La station Optec permet de projeter sur l'échantillon l'image  $B_i C_i$  d'un objet lumineux  $B_o C_o$  (qui peut être réalisé par un masque à fente réglable *MA*) (*figure AIV-2-a*). Pour simplifier, les lentilles 5 éléments sont assimilées à des lentilles minces. Les distances objet – lentille et lentille – image sont  $d_o$  et  $d_i$ .

Le diaphragme naturel de la lentille simple "175 mm" ( $f \approx 166,9$  mm à 248 nm, 170,4 mm à 308 nm) est constitué par sa monture (diamètre :  $d_D = 24$  mm). Les montures ( $d_D = 24$  mm) des lentilles 5 éléments ( $f \approx 86,8$  mm à 248 nm,  $f \approx 84,7$  à 308 nm) limitent également le faisceau. Mais, compte tenu des lentilles élémentaires utilisées, les pupilles pourraient être plus petites (voir discussion sur la résolution ci-dessous).

### 2.1 Divergence / convergence du faisceau

Le faisceau a été caractérisé en tirant sur du papier thermique placé à l'entrée puis au fond de la station de travail (longueur de la station  $\approx 1,5$  m). La *figure AIV-7* montre les empreintes obtenues à 248 nm. Les résultats sont récapitulés dans le *tableau AIV-1*. La convergence du faisceau à 248 nm s'explique par les optiques "instables" montées sur la cavité laser.



*figure AIV-7: empreintes du faisceau à 248 nm*

*tableau AIV-1 : divergences et convergence des faisceaux*

	308 nm <sup>†</sup>		248 nm <sup>‡</sup>	
	X	Y	X	Y
dimensions à l'entrée station	20 mm	9,2 mm	21 mm	5,2 mm
dimensions sur cible AR	23 mm	11,2 mm	20 mm	4,5 mm
divergence $\beta$ val. constructeur	$3.10^{-3}$ rd	$1.10^{-3}$ rd	$3.10^{-3}$ rd	$1.10^{-3}$ rd
divergence $\beta_m$ mesurée	$2,3.10^{-3}$ rd	$1,5.10^{-3}$ rd		
convergence - $\beta_m$ mesurée			$0,76.10^{-3}$ rd	$0,53.10^{-3}$ rd

### 2.2 Cohérence

D'après les paragraphes précédents, l'obtention de franges dans le plan image implique que l'éclairage de la fente objet est cohérent (au moins fortement cohérent), comme attendu avec un faisceau laser. Dans les faisceaux issus des lasers utilisés, la différence de chemin optique entre le rayon direct et le rayon le plus incliné est de l'ordre de :  $3\text{ m} \times ((1/\cos 2.10^{-3} \text{ rd}) - 1) = 6 \mu\text{m}$ , alors que le constructeur du laser indique une longueur de cohérence d'environ 0,5 mm. Les résultats expérimentaux seront donc analysés ci-dessous en considérant un éclairage cohérent.

<sup>†</sup> mesures approximatives à 308 nm (29/04/2003).

<sup>‡</sup> mesures approximatives à 248 nm (23/01/2008).

### 2.3 Nombre de Fresnel

Alors que la diffraction par le diaphragme (réel ou virtuel, voire ci-dessous) de la lentille de projection relève de l'analyse de Fraunhofer, la diffraction par le masque objet relèvera de Fraunhofer ou de Fresnel suivant la valeur du nombre de Fresnel calculé à partir de l'ouverture  $a_o$  de l'objet et de  $d_o$ . Le *tableau AIV-2* rassemble quelques valeurs de  $N_F$  calculées dans différentes configurations de la station ( $a_o$  limité arbitrairement à  $\approx 4$  mm). Nous constatons qu'il varie de 0,02 à 20.

*tableau AIV-2 : calcul du nombre de Fresnel en fonction de la dimension de l'image finale  $a_i$  et du taux de réduction  $R_d$*

long. d'onde $\lambda$ (nm)	248	248	248	308	308	308	248	248	248	308	308	308
dist. focale $f$ (mm)	167	167	167	170	170	170	87	87	87	85	85	85
dim. image $a_i$ (mm)	1	0,5	0,1	1	0,5	0,1	0,5	0,2	0,02	0,5	0,2	0,02
dim. objet (mm)	$a_o$	$a_o$	$a_o$	$a_o$	$a_o$	$a_o$	$a_o$	$a_o$	$a_o$	$a_o$	$a_o$	$a_o$
nombre de Fresnel	$N_F$	$N_F$	$N_F$	$N_F$	$N_F$	$N_F$	$N_F$	$N_F$	$N_F$	$N_F$	$N_F$	$N_F$
taux de réduction $R_d$ :												
1,5	1,5	0,75	0,15	1,5	0,75	0,15						
	<b>5,4</b>	<b>1,4</b>	<b>0,05</b>	<b>4,3</b>	<b>1,1</b>	<b>0,04</b>						
4,5	4,5	2,25	0,45	4,5	2,25	0,45						
		<b>5,6</b>	<b>0,4</b>		<b>4,4</b>	<b>0,3</b>						
5							2,5	1	0,1	2,5	1	0,1
							<b>12,1</b>	<b>1,9</b>	<b>0,02</b>	<b>9,9</b>	<b>1,6</b>	<b>0,02</b>
7,5							3,75	1,5	0,15	3,75	1,5	0,15
							<b>19,2</b>	<b>3,1</b>	<b>0,03</b>	<b>15,8</b>	<b>2,5</b>	<b>0,03</b>
11							5,5	2,2	0,22	5,5	2,2	0,22
							<b>4,7</b>	<b>0,05</b>		<b>3,9</b>	<b>0,04</b>	

### 2.4 Limites de résolution

Rappelons les résultats de nos essais de gravure de vernis pour réaliser un masque en titane avec les paramètres suivants :  $\lambda = 248$  nm, la lentille 5 éléments, taux de réduction  $R_d = 7,5$  [1]. La largeur  $y$  minimum imprimée (lignes parallèles à la grande dimension  $x$  du faisceau) était d'environ 9 à 10  $\mu\text{m}$ , quelque soit l'ouverture précise du masque objet *MA 35*.

Nous allons examiner ci-dessous plusieurs hypothèses pour rendre compte de cette limite expérimentale.

#### 2.4.1 Diffraction par la monture de la lentille

Nous supposons toute la lentille éclairée. D'après Newton, le grandissement transversal est

(figure AIV-2-a) :

$$G_t = \frac{1}{R_d} = \frac{A_i B_i}{A_o B_o} = \frac{F' A_i}{f'}$$

d'où :

$$d_i = OA_i = f' + F' A_i = f' + \frac{f'}{R_d} = f' \left( 1 + \frac{1}{R_d} \right) \quad (4)$$

avec :  $d_D = 24$  mm,  $f' = 87$  mm,  $d_i = 87 (1 + 1/7,5) = 98,6$  mm ; d'après le paragraphe 1.1.3  $d_{\min,c} = 2\lambda d_i / d_D = 2 \cdot 0,248 \cdot 98,6 / 24 = 2$   $\mu\text{m}$ . La limite de résolution expérimentale ne peut pas être due à la diffraction par le diaphragme circulaire  $D$  d'ouverture 24 mm.

### 2.4.2 Diffraction par la pupille virtuelle due aux limites "naturelles" du faisceau

Dans l'exemple traité, le faisceau est convergent, la divergence  $\beta_{my} = -0,53 \cdot 10^{-3}$  rd. D'après Newton :

$$\frac{1}{G_i} = R_d = \frac{A_o B_o}{A_i B_i} = \frac{F A_o}{f} \quad \text{d'où :}$$

$$d_o = O A_o = f + F A_o = f + f \cdot R_d = f(1 + R_d).$$

avec :  $R_d = 7,5$ ,  $f = f' = 87$  mm,  $d_o = 87(1 + 7,5) = 739,5$  mm.

Si  $\beta_{my}$  est conservée, l'ouverture  $a_D$  du faisceau à l'arrivée sur la lentille (figure AIV-8, a) est égale à l'ouverture  $a_o$  du masque MA (très petite  $a_o \approx 75$   $\mu\text{m}$  avec  $R_d = 7,5$  vers la limite de résolution) augmentée de  $\beta_{my} \times d_o$ , soit :  $a_{Dy} \approx (-) 0,3$  mm. On n'utilise donc qu'une très faible partie de la lentille. Si nous considérons que cette ouverture est le diaphragme effectif responsable de la diffraction, alors :  $d_{min,cy} = 2\lambda d_i / a_{Dy} = 163$   $\mu\text{m}$  ! Cette seconde hypothèse n'est pas non plus recevable.

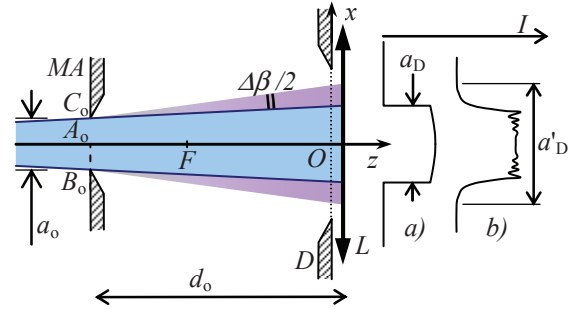


figure AIV-8 : Intensité dans le plan de la lentille L

a) faisceau limité par l'ombre portée du masque objet MA (divergence "naturelle")  
b) faisceau limité par la diffraction du masque objet

### 2.4.3 Pupille virtuelle agrandie par la diffraction due au masque objet

La diffraction par la fente objet n'altère pas directement l'image puisque, si l'optique est parfaite, tous les rayons lumineux qui sont issus de l'objet (quelque soit leur nature) sont focalisés sur l'image. Cependant, la diffraction par l'objet modifie la taille du faisceau qui arrive sur la lentille. Vers la limite de résolution, le nombre de Fresnel est très faible (tableau AIV-1), la répartition de l'amplitude dans le plan de la lentille est donnée par Fraunhofer. Un angle  $\Delta\beta = 2 \cdot \lambda / a_o$  s'ajoute à la divergence "naturelle"  $\beta_m$  du faisceau [11,12] (figure AIV-8, b).

Avec les mêmes valeurs que ci-dessus,  $\Delta\beta = 2 \times 0,248 / 75 = 7 \cdot 10^{-3}$  rd. La divergence totale est alors :  $\beta_{ty} = 7 \cdot 10^{-3} - 0,5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3}$  rd, ce qui donne une ouverture à l'arrivée sur la lentille  $a'_{Dy} = \beta_{ty} \times d_o + 0,75 = 3,8$  mm. En considérant cette ouverture comme le diaphragme effectif responsable de la diffraction :  $d_{min,cy} = 2\lambda d_i / a'_{Dy} = 13$   $\mu\text{m}$ . Cette dernière hypothèse fournit un ordre de grandeur acceptable de la résolution expérimentale.

Cependant, les calculs que nous venons de faire, qui peuvent être résumés dans la formule ci-dessous, ont été repris dans une feuille de calcul Excel (tableau AIV-3):

$$d_{min,c} = \frac{2 \cdot \lambda \cdot f \left( 1 + \frac{1}{R_d} \right)}{a_o + f(1 + R_d) \left( \frac{2\lambda}{a_o} + \beta_m \right)} \quad (5)$$

Nous remarquons qu'en changeant les paramètres, en particulier la dimension de l'objet  $a_o$ , la dimension minimum  $d_{min,cy}$  donnée par le calcul reste toujours très proche de la dimension de l'image géométrique  $a_i$ . Quand la dimension de la fente objet  $a_o$  est réduite, la diffraction augmente la divergence  $\Delta\beta$  du faisceau de sorte que la lentille est mieux remplie. Alors, la dimension minimum de l'image  $d_{min,c}$  se réduit en conséquence. La limite réelle provient de la pupille de la lentille, qui borne la valeur possible du diaphragme virtuel  $a'_D$ . Nous retrouvons la relation bien connue entre l'ouverture du diaphragme d'un objectif et la résolution.

Dans la feuille de calcul reproduite ci-dessous (*tableau AIV-3*), les paramètres ont été ajustés pour une ouverture de  $24/\sqrt{2} = 17$  mm avec la lentille simple (colonnes *a* et *b*). La même pupille donnerait une résolution d'environ 3  $\mu\text{m}$  avec la lentille 5 éléments pour l'exemple traité précédemment (colonne *d*). La résolution constatée expérimentalement d'environ 10  $\mu\text{m}$  correspondrait plutôt à une pupille réelle d'environ 5 mm (7 mm en diamètre colonne *e*). Cette dernière valeur semble trop petite et peu réaliste, elle montre que notre calcul reste imprécis.

*tableau AIV-3 : calculs de résolution en y, 248 nm*

		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
image géom.	$a_i (\mu\text{m}) =$	7,2	5,8	3,0	2,8	9,4	2,7	8,7
taux réduct.	$R_d =$	2	4,5	5	7,5	7,5	11	11
objet	$a_o (\mu\text{m}) =$	14,4	26,1	15,0	21,1	70,4	29,6	95,7
long.d'onde	$\lambda (\text{nm}) =$	248	248	248	248	248	248	248
dist.focale	$f (\text{mm}) =$	167	167	87	87	87	87	87
dist.objet	$d_o (\text{mm}) = f \cdot (1 + R_d) =$	501	918,5	522	739,5	739,5	1044	1044
dist. image	$d_i (\text{mm}) = f \cdot (1 + 1/R_d) =$	250,5	204,1	104,4	98,6	98,6	94,9	94,9
nb. Fresnel	$N_F = a^2_o / 4 \cdot \lambda \cdot d_o =$	0,000	0,001	0,000	0,001	0,007	0,001	0,009
diverg.natur.	$\beta_{my} (\text{mrd}) =$	-0,53	-0,53	-0,53	-0,53	-0,53	-0,53	-0,53
diverg.diffrac.	$\Delta\beta (\text{mrd}) = 2 \cdot \lambda / a_o =$	34,37	19,01	33,07	23,49	7,05	16,79	5,18
diaphr. virtuel	$a'_{Dv} (\text{mm}) = a_o + d_o (\beta + \Delta\beta) =$	17,0	17,0	17,0	17,0	<b>4,9</b>	17,0	5,0

résolution	$d_{\min, cv} (\mu\text{m}) = 2 \cdot \lambda \cdot d_i / a'_D =$	7,3	6,0	3,0	2,9	10,0	2,8	9,5
------------	---	-----	-----	-----	-----	------	-----	-----

Nous pouvons avancer plusieurs raisons à l'écart entre le calcul et la résolution expérimentale :

- il n'a pas été tenu compte de l'éclairage non uniforme du diaphragme virtuel  $a'_D$ ,
- les aberrations géométriques de la lentille augmentent quand on ouvre le diaphragme,
- il existe un seuil en fluence d'ablation d'un vernis et une non linéarité qui font que l'image gravée n'est pas une reproduction fidèle de l'image aérienne [13],
- des phénomènes de diffusion thermique viennent élargir l'image gravée, etc ...

#### 2.4.4 Expérience d'apodisation via le masque objet

Dans le cadre d'un projet Euréka [14], une expérience de perçage de vias par laser à 308 nm dans un vernis (BCB) isolant, a été conduite sur la même station de travail, avec la lentille 5 éléments 308 nm, et  $R_d \approx 10$ . Le masque objet était constitué d'une couche métallique opaque déposée sur un support en silice, dans laquelle on avait réalisé une petite ouverture de transparence progressive (*figure AIV-9*). Totalement transparent sur une tache centrale de quelques 200  $\mu\text{m}$ , le masque s'opacifiait progressivement autour. Il apparaissait donc flou à l'œil, et constituait une réalisation approchée d'une fonction  $t_o(x,y)$  gaussienne ou en cosinus.

L'image ablatée était un trou évasé sans oscillation d'épaisseur vers l'extérieur, et ouvert d'environ 20  $\mu\text{m}$  au fond (*figure AIV-10*), ce qui implique que l'intensité obtenue dans l'image suivait une loi progressive du même type que celle de l'objet.

Ce résultat est paradoxal, puisque l'on a agi sur l'objet et non sur la transparence du diaphragme  $D$  au niveau de la lentille.

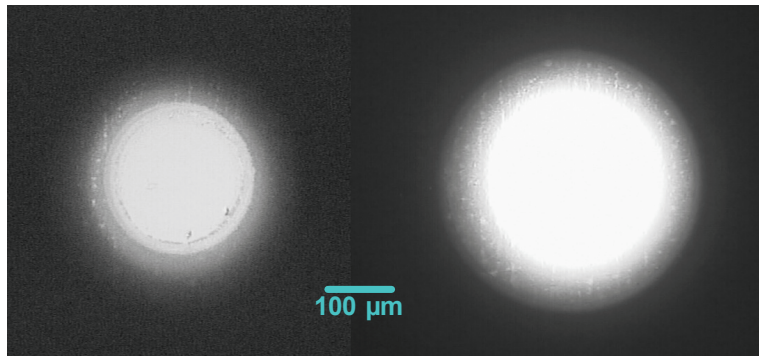


figure AIV-9 : masque flou, éclairage arrière a) faible, b) fort

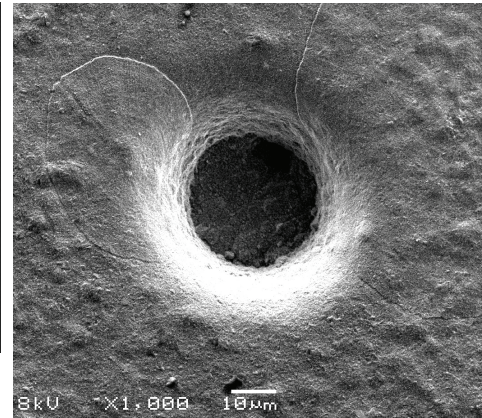


figure AIV-10 : via après métallisation

Pour l'expliquer, supposons que nous ayons effectivement réalisé un objet de transparence  $t_o(r)$  gaussienne en  $\exp(-\pi r^2)$ , éclairé par un faisceau uniforme. Avec un nombre de Fresnel très faible (cf.: *tableau AIV-2*), nous nous trouvons en diffraction de Fraunhofer à la sortie de l'objet. Alors l'intensité arrivant sur la lentille conserve une répartition gaussienne, puisque la transformée de Fourier d'une fonction de Gauss est une fonction de Gauss.

Si la pupille de la lentille est grande devant les dimensions du faisceau nous pouvons considérer que cette répartition d'intensité équivaut à un diaphragme de transparence  $t_D(r)$  gaussienne. Donc, en faisant de nouveau intervenir la transformée de Fourier, nous obtenons une image dont l'intensité a un profil gaussien.

Ainsi, cette dernière expérience confirme l'hypothèse du paragraphe précédent.

*Remarque* : en ablation, avec un tel profil d'intensité, les dimensions de l'image ablatée dépendent de l'intensité du faisceau, et, éventuellement, du nombre de tirs au même endroit.

## 2.5 Images de dimensions finies, formation des franges

Les photos des *figures AIV-11 à 14* ont été obtenues dans les conditions résumées dans le *tableau AIV-4*. Les franges obtenues dans ces diverses expériences (cf. *figures AIV-1 et 10 à 14*) ont pour caractéristiques constantes :

- un pas irrégulier (souligné par des traits noirs sur les photos), décroissant du bord vers le centre de l'image,
- un pas différent dans les directions  $x$  et  $y$ ,

Nous observons parfois, une dissymétrie entre les bords opposés d'une même image.

tableau AIV-4 : conditions d'obtention des franges

figure	opération :	$\lambda$	lentille	$R_d$	dimensions de l'image	nb. tirs	fluence
11	ablation de vernis de nitrocellulose	248 nm	5 élém.	7,5	0,410 x 0,410 mm <sup>2</sup>		
12	ablat. vernis BCB	308 nm	175 mm	2	1 x 1 mm <sup>2</sup>	100	116 mJcm <sup>-2</sup>
13	recuit ITO	248 nm	175 mm	1,5	1 x 1 mm <sup>2</sup>	10	110 mJcm <sup>-2</sup>
14	fissures dans ITO	308 nm	175 mm	2	1 x 1 mm <sup>2</sup>		240 mJcm <sup>-2</sup>

Si nous reprenons les hypothèses du paragraphe précédent, nous pouvons de nouveau exclure d'emblée la diffraction simple par la monture de la lentille puisque le pas des oscillations n'est pas régulier. Alors que, comme nous l'avons vu précédemment (§ 1.1), la



diffraction par un diaphragme évidé éclairé de manière uniforme  $t_D(x,y) = 0$  ou 1, donne des franges équidistantes.

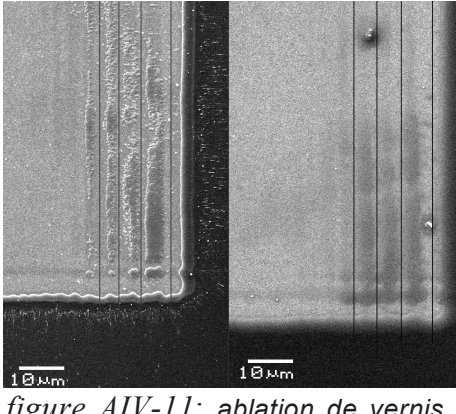


figure AIV-11 : ablation de vernis de nitrocellulose à 248 nm

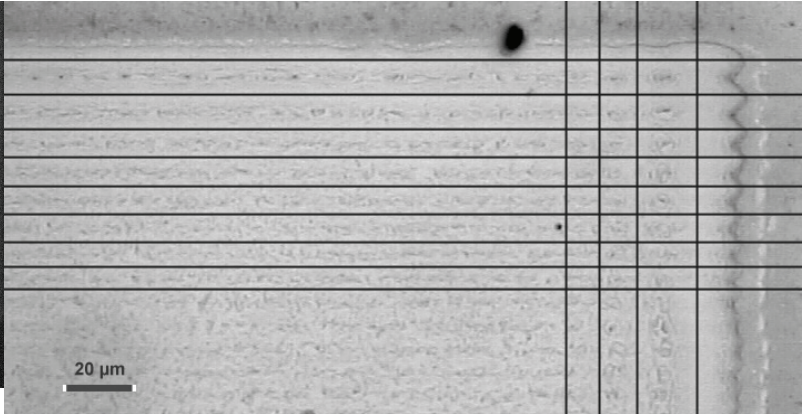


figure AIV-12 : ablation de vernis BCB à 308 nm

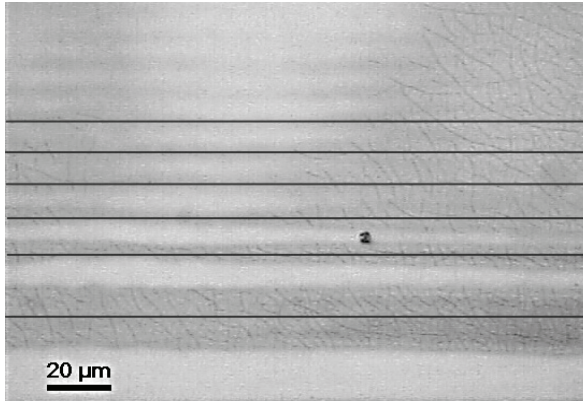


figure AIV-13 : recuit ITO à 248 nm

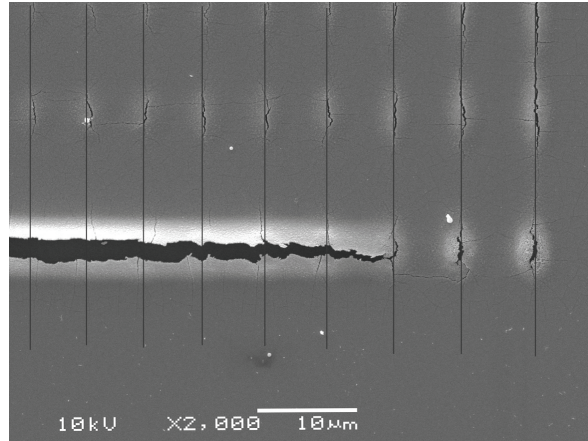


figure AIV-14 : fissures dans l'ITO à 308 nm

Dans la configuration de la station de travail Optec, la lumière qui traverse le masque objet *MA* est diffractée (figure AIV-8). Comme le nombre de Fresnel n'est plus très petit, la répartition de l'amplitude dans le plan de la lentille est donnée par l'analyse de Fresnel (diffraction à distance finie  $d_0$ ). Ce qui équivaut à une fonction  $t_D(x,y)$  (diaphragme virtuel) pseudopériodique. Son spectre (la réponse impulsionnelle) présente donc toutes les fréquences spatiales correspondantes, de même que l'image complète finale.

Nous relevons en outre des pas différents en  $x$  et  $y$  (figures AIV-1, 11, 12 et 13) même avec une ouverture de l'objet ronde ou carrée. Cette dissymétrie peut s'expliquer par deux facteurs :

- la divergence "naturelle" du faisceau, qui est 3 fois plus importante dans la direction verticale ( $y$ ), modifie la taille du diaphragme virtuel au niveau de la lentille,
- la courbure de la répartition de l'intensité dans le faisceau, qui est également plus forte dans le sens vertical ( $y$ ), peut modifier le pas des franges comme nous l'avons vu au paragraphe 1.1).

Enfin, si le masque objet *MA* n'est pas parfaitement centré, la répartition de l'intensité dans sa fenêtre n'est plus symétrique, et la répartition au niveau de la lentille  $L$  non plus. Ceci expliquerait que le pas des franges ne soit pas le même des 2 cotés opposés d'une image carrée.



Au total, il semble donc illusoire de chercher une analyse quantitative plus poussée du phénomène, basée sur le pas des franges.

### **3 Possibilités d'amélioration**

Deux accessoires sont disponibles pour tenter d'améliorer les performances optiques de la station de travail.

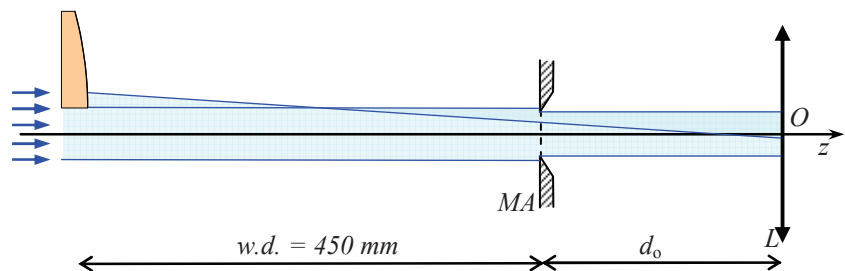
#### **3.1 Homogénéiseur de faisceau à ½ lentilles (HY 120)**

Cet accessoire [15], destiné à améliorer l'homogénéité du faisceau (en intensité), fonctionne en interceptant une partie du faisceau par les bases de 4 ½ lentilles. Les parties interceptées se trouvent déviées, renversées, et partiellement superposées au faisceau principal au niveau du masque objet (*figure AIV-15*).

Compte tenu de l'épaisseur réelle des lentilles (2-3 mm), il y a probablement perte de cohérence entre les sous-faisceaux déviés et la partie centrale (épaisseur optique supérieure à 0,5 mm), nous n'aurons donc pas d'interférences. Au passage par le masque *MA*, chaque petit faisceau va donner une figure de diffraction de Fresnel. Les diaphragmes virtuels qui en résultent au niveau de la lentille *L* seront décalés. Mais on montre qu'une translation du diaphragme de la lentille ne change pas la diffraction de Fraunhofer [16], nous obtiendrons donc dans le plan image une figure de diffraction liée aux sous-faisceaux, superposée à celle du faisceau principal.

Compte tenu des distances de travail  $d_o$  (de 400 à 1100 mm), le remplissage de la lentille ne sera pas optimisé. Il est difficile de prédire s'il y aura compensation des franges. Mais nous remarquerons que, par principe, le faisceau principal reste le plus intense.

Concernant la limite de résolution, ce dispositif est sans objet, car dans ce cas le masque *MA* n'intercepte qu'une faible partie centrale du faisceau.



*figure AIV-15: homogénéiseur de faisceau à ½ lentilles*

#### **3.2 Lentilles de champ**

La station de travail peut être équipée d'une ou deux "lentilles de champ" placées juste en amont du masque objet *MA* 35, séparées d'une distance réglable. Idéalement collées au masque objet, elles ne modifient pas la formation de l'image géométrique par la lentille de projection *L*. D'après le fournisseur [17], leur rôle est d'augmenter la convergence du faisceau pour réduire le remplissage de la lentille *L* (diminution des aberrations), ou, réglées comme un télescope, d'élargir le faisceau pour couvrir un masque *MA* trop grand. Trois lentilles sont fournies (non traitées) de distances focales : 150, -100 et -150 mm.

A priori, une lentille de champ divergente en amont du masque objet (*figure AIV-16*) peut améliorer le remplissage de la lentille de projection, et donc améliorer la résolution. Cependant, le mieux que l'on puisse faire avec la lentille  $f_C = -100$  mm et  $a_o \leq 100$   $\mu$ m (cf.

tableau AIV-3), est de renforcer la divergence  $\beta_m$  de  $0,1/100 = 1.10^{-3}$  rd, ce qui n'apportera aucune amélioration sensible en résolution.

Concernant la formation de franges, le remplissage de la lentille de projection devrait diminuer le pas des franges (la première frange à partir du bord – la plus large – correspond à la fréquence spatiale minimum, c'est-à-dire à l'ouverture du diaphragme  $a_D$ ). Si le pas des franges est réduit, nous pouvons penser que leur amplitude en intensité le sera également.

A titre d'exemple (tableau AIV-5, colonne h), avec un objet  $a_o = 2,2$  mm,  $R_d = 11$ ,  $a_i = 0,2$  mm, et avec la lentille – 150 mm nous trouvons :  $\beta_y = 2,2/150 - 0,53.10^{-3} = 14,1.10^{-3}$  rd, d'où :  $a'_D = 17,2$  mm. En tablant de nouveau sur une pupille de 17 mm, la lentille est totalement remplie. La largeur de la première frange est égale formellement à la résolution si l'éclairage est uniforme (mais vu la valeur du nombre de Fresnel ce n'est pas le cas ici). Cette largeur théorique est alors réduite à  $2,7 \mu\text{m}$ . On notera que dans ce calcul, avec la divergence de  $14,1.10^{-3}$  rd,  $a'_D$  ne peut pas descendre en dessous de  $16,2$  mm (colonne i), quelque soit l'ouverture de l'objet  $a_o$ .

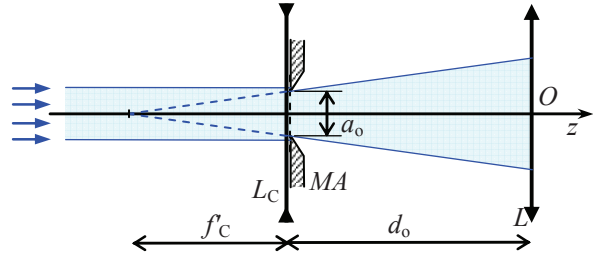


figure AIV-16: lentille de champ divergente

tableau AIV-5 : calculs de franges en y, 248 nm

		<b>h</b>	<b>i</b>	<b>j</b>
image géom.	$a_i$ ( $\mu\text{m}$ ) =	200,0	70,0	70,0
taux réduct.	$R_d$ =	11	11	11
objet	$a_o$ ( $\mu\text{m}$ ) =	2200,0	770,0	770,0
long.d'onde	$\lambda$ (nm) =	248	248	248
dist.focale	$f$ (mm) =	87	87	87
dist.objet	$d_o$ (mm) = $f \cdot (1 + R_d)$ =	1044	1044	1044
dist. image	$d_i$ (mm) = $f \cdot (1 + 1/R_d)$ =	94,9	94,9	94,9
nb. Fresnel	$N_F = a_o^2 / 4 \cdot \lambda \cdot d_o$ =	4,673	0,572	0,572
diverg.natur.	$\beta_{my}$ (mrd) =	<b>14,10</b>	<b>14,10</b>	<b>14,10</b>
diverg.diffraction	$\Delta\beta$ (mrd) = $2 \cdot \lambda / a_o$ =	0,23	0,64	0,64
diaphr. virtuel $a'_{Dy}$ (mm) = $a_o + d_o(\beta + \Delta\beta)$ =		17,2	16,2	<b>5,0</b>
1 <sup>ère</sup> frange	$d_{\min, cv}$ ( $\mu\text{m}$ ) = $2 \cdot \lambda \cdot d_i / a'_{Dy}$ =	2,7	2,9	9,4

Toutefois, si la pupille réelle de la lentille 5 éléments est effectivement réduite à 5 mm (voir la discussion sur la résolution au paragraphe 2.4), nous perdrons de la lumière, et la dimension de la première frange augmentera à environ  $9,4 \mu\text{m}$  en éclairage homogène (colonne j).

L'emploi d'une lentille de champ divergente pourrait donc se révéler avantageux du point de vue des franges, dans un nombre de cas de figure limité, et à condition que la pupille réelle de la lentille de projection soit supérieure à 7 mm (en diamètre).

Cependant, ce n'est pas là l'emploi prévu à l'origine pour ces lentilles. Il conviendra de faire attention au risque de perte de photons si le remplissage de la lentille de projection excède la pupille réelle. D'autre part, comme il est indiqué dans la notice du fournisseur, les aberrations géométriques de la lentille de projection augmentent avec son remplissage.

## **4 Conclusion**

Sur notre station de travail Optec, la diffraction limite la résolution et provoque la formation de franges dans les images. Pour en rendre compte, il faut considérer deux objets diffractant, le masque objet *MA 35*, et la lentille de projection. La diffraction par le masque objet contrôle le remplissage de la lentille de projection par le faisceau. Il en résulte un diaphragme virtuel au niveau de la lentille qui contrôle à son tour les figures de diffraction obtenues au niveau de l'image.

Alors que la diffraction par la lentille est de type Fraunhofer, la diffraction par le masque objet doit être traitée suivant Fresnel pour des objets de dimensions proches du mm, ou suivant Fraunhofer en limite de résolution. Ces théories fournissent une interprétation qualitative satisfaisante des résultats expérimentaux, mais la complexité des calculs et d'autres facteurs que la diffraction, non pris en compte, ne permettent pas d'arriver à une modélisation exacte.

La résolution est limitée par l'ouverture réelle de la pupille de la lentille de projection. Près de cette limite, un objet à bords flous permet d'obtenir une image sans oscillations au pied.

Parmi les accessoires de la station, une lentille divergente placée au niveau du masque objet pourrait, dans certains cas, réduire l'importance des franges.

## **Bibliographie de l'annexe IV**

- 
- <sup>1</sup> A.G. Moussavou, S. Députier, A. Perrin, R. Sauleau, X. Castel, G. Legeay, R. Benzerga, K. Mahdjoubi and M. Guilloux-Viry, *KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> Ferroelectric thin films grown by pulsed laser deposition: structural characteristics and applications to microwave devices*, Phys. Stat. C, **5**, 10, (2008), pp. 3298-3303.
- <sup>2</sup> P. Morillon, J.-Cl. Farcy, F. Gilbert, G. Hélias et G. Legeay, *Micro-usinage par laser pour interconnexions micro-électroniques*, Annales de Physique, **1-2**, 22, (1997), pp. C1-237-244.
- <sup>3</sup> J.P. Pérez, *Optique fondements et applications*, Masson, Paris, 5<sup>ème</sup> éd., (1996), ch. 18 et 20.
- <sup>4</sup> Ph. Denève, Th. Desmarais, A. Favier, M. Ménétrier, B. Noël et Cl. Orsini, direction J.-M. Brébec, *Optique ondulatoire*, collection H prépa, Hachette Livre, Paris, (1998), ch.1-7.
- <sup>5</sup> J. Surrel, *Optique instrumentale, optique de Fourier*, Ellipses, Paris, (1996), ch 5-III et IV.
- <sup>6</sup> D'après J.P. Pérez, *Optique fondements et applications*, Masson, Paris, 5<sup>ème</sup> éd., (1996), ch. 21, notations inspirées de celles de l'ouvrage.
- <sup>7</sup> Table : <http://mathworld.wolfram.com/BesselFunctionZeros.html>
- <sup>8</sup> J.P. Pérez, *Optique fondements et applications*, Masson, Paris, 5<sup>ème</sup> éd., (1996), ch. 30, III-3 et 4, et V-3 à 6.
- <sup>9</sup> J.P. Pérez, *Optique fondements et applications*, Masson, Paris, 5<sup>ème</sup> éd., (1996), ch. 30, III-1 et 2.
- <sup>10</sup> XXX *Etude de la diffraction de Fresnel dans quelques cas simples*, module de TP, ENS Cachan, nov., (2002), [http://www.phytem.ens-cachan.fr/telechargement/TP\\_ModuleL1/DiffractionFresnel.pdf](http://www.phytem.ens-cachan.fr/telechargement/TP_ModuleL1/DiffractionFresnel.pdf), la figure AI-6 est également empruntée à ce document.
- <sup>11</sup> Ph. Denève, Th. Desmarais, A. Favier, M. Ménétrier, B. Noël et Cl. Orsini, direction J.-M. Brébec, *Optique ondulatoire*, collection H prépa, Hachette Livre, Paris, (1998), ch.6-1.
- <sup>12</sup> M. Bertin, J.P. Faroux et J. Renault, *Optique physique et ondulatoire*, Dunod, Paris, 3<sup>ème</sup> ed., (1986), ch. 11 I-1.
- <sup>13</sup> P.E. Dyer, J. Mackay and C.D. Walton, *Diffraction modelling of laser ablation using transmission masks*, Optics Communications, **240**, (2004), pp. 391-399.
- <sup>14</sup> G. Legeay, *Perçage de vias polyimide par laser excimère*, enveloppe Soleau, (11/1990), et : *MCM, laser drilled via holes in organic dielectrics*, partie du rapport final du projet Eureka 462 "Pepite", (1993).
- <sup>15</sup> R. Andrew, *HY120 beam shaper for excimer lasers*, note technique RA06, Optec, [www.optec.be](http://www.optec.be).
- <sup>16</sup> Ph. Denève, Th. Desmarais, A. Favier, M. Ménétrier, B. Noël et Cl. Orsini, direction J.-M. Brébec, *Optique ondulatoire*, collection H prépa, Hachette Livre, Paris, (1998), ch.6-3.
- <sup>17</sup> R. Andrew et Y. Canivez, *Mode d'emploi de la station de travail*, Optec, (1994).



## Annexe V

### Réalisation de masques de photolithographie en titane par laser à excimères

#### Table des matières de l'annexe V

1 Principe de la méthode .....	63
2 Essais préliminaires, choix des matériaux.....	63
3 Etude expérimentale du procédé .....	65
3.1 Dépôt de titane .....	65
3.2 Préparation des couches de vernis.....	65
3.3 Caractérisation du vernis .....	65
3.4 Ablation du vernis sur des grandes plages .....	66
3.5 Ablation du vernis, limite de résolution .....	69
3.6 Recuit du vernis.....	71
3.7 Gravure chimique du titane .....	71
3.8 Décapage du vernis .....	72
4 Conception et optimisation des programmes de la station de travail (résumé).....	72
5 Exemple d'application .....	73
6 Conclusion.....	74
7 Fiches de produits.....	74
7.1 Références et composition qualitative du vernis utilisé .....	74
7.2 Diluants alternatifs pour le vernis .....	76
Bibliographie de l'annexe V .....	77





Les dimensions critiques des circuits hybrides en couches minces, des circuits ou des antennes hyperfréquences, sont généralement supérieures à 10  $\mu\text{m}$ , et les tolérances de l'ordre de quelques microns. Aujourd'hui, ces valeurs sont peu contraignantes au regard des performances de la technologie des semiconducteurs. Par contre, il existe un besoin de moyens souples pour réaliser rapidement et à coût modéré quelques prototypes ou des circuits de test, sans passer par les procédures longues et coûteuses des centrales de masques ou des fonderies silicium.

L'équipement classique pour réaliser des circuits de cette sorte par photolithographie comprend une machine d'alignement de masques et d'insolation à 365 nm [1] qui utilise des masques rigides de 100 ou 75 mm de côté. Ils sont généralement constitués d'une couche métallique de 200 nm déposée sur un substrat en verre ou en silice. Nous décrivons ci-dessous comment l'ablation par laser à excimères permet de réaliser de tels masques.

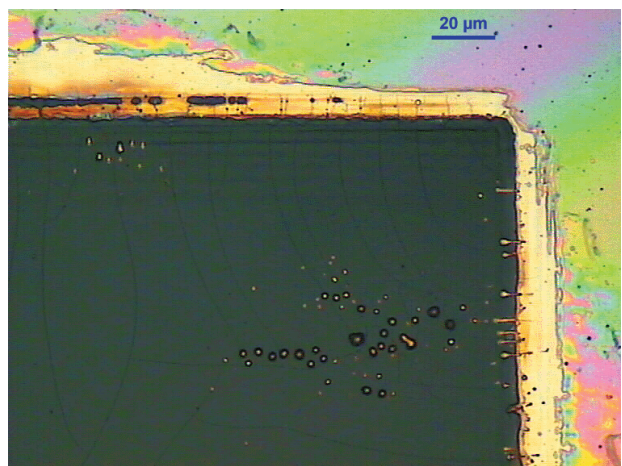
## **1 Principe de la méthode**

Nous disposons de lasers et d'une station de travail décrits au *chapitre IV*. Une méthode dynamique utilisant l'ablation par laser à excimères pour graver des surfaces étendues est décrite dans ce chapitre et en *annexe II*. Le dessin d'un masque se ramène à la programmation des tirs du laser et du déplacement des tables pour ablater localement une couche. Ainsi par exemple, on obtiendra une ligne X en imprimant une succession de fenêtres rectangulaires décalées en X jusqu'à couvrir la longueur de la ligne. La largeur Y de la ligne sera donnée par la largeur de la fenêtre (*figure IV-27*).

Comme il sera présenté ci-dessous, la gravure en mode dynamique permet d'obtenir des lignes de bonne qualité même avec des fenêtres de petites dimensions très dégradées. En revanche, les extrémités de lignes ne subissent qu'un ou deux tirs. Avec des motifs complexes, pour minimiser le problème, il convient si possible, de calibrer la fluence pour ablater la couche en un ou deux tirs. De ce fait, et à cause du chevauchement des fenêtres, le reste de la ligne subit obligatoirement un excès de tirs.

## **2 Essais préliminaires, choix des matériaux**

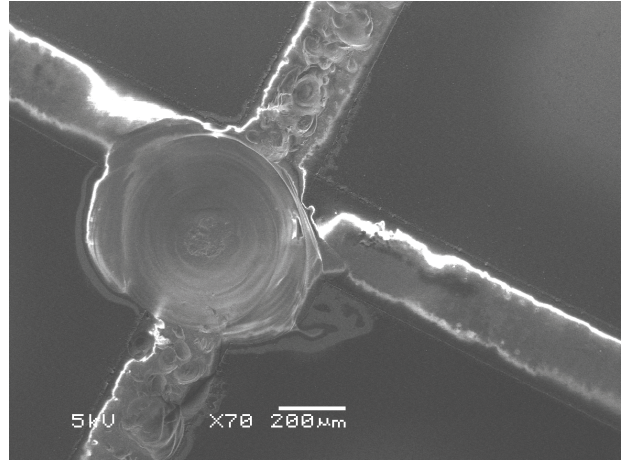
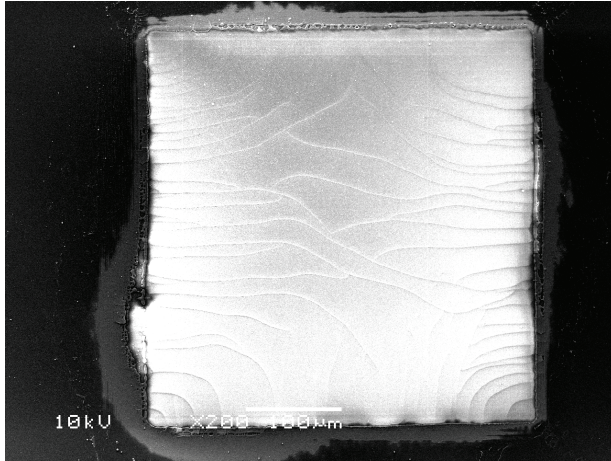
Des essais préliminaires ont montré que la gravure par laser à excimères de couches métalliques (Ti, Cu) de 200 nm d'épaisseur sur verre n'est pas viable. Même des fortes fluences (4 à 8  $\text{J.cm}^{-2}$ ) ne permettent pas de vaporiser la couche métallique sans la fondre au moins partiellement. La tension superficielle rassemble alors les résidus fondus en billes dont la forte épaisseur les rend quasi-impossibles à éliminer par des tirs



*figure AV-1 : ablation de vernis et d'un film de 200 nm de Ti, 3 tirs statiques, 248 nm, 4,2  $\text{J.cm}^{-2}$ : déformation de l'image et projection de billes de Ti fondu*

supplémentaires (*figure AV-1*). En outre, à ces fluences élevées :

- le substrat en verre est très endommagé : opaque à 248 nm, il absorbe l'énergie et se fissure suite aux chocs thermiques (*figure AV-2*) ; à 308 nm il est transparent mais on constate localement l'arrachement d'éclats et la formation de cratères (*figure AV-3*),
- l'image A'B' de l'ouverture réglable est grossièrement déformée par interaction (réfraction, diffusion) du faisceau au travers du panache d'ablation (*figure AV-2*).



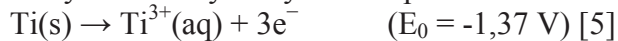
*figure AV-2* : ablation de 200 nm de Ti, 248 nm, 4,2 J.cm<sup>-2</sup>: fissuration du substrat en verre et déformation de l'image  
*figure AV-3* : sillons dans 200 nm de Ti, 308 nm, 8,4 J.cm<sup>-2</sup>: cratérisation du substrat en verre et arrachement d'éclats

Ces inconvénients nous ont conduits à préférer une méthode indirecte : enduction d'un vernis sur la couche métallique, ablation locale du vernis par laser à plus faible fluence, et gravure chimique du métal au travers de la réserve ainsi formée.

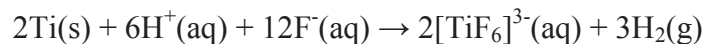
Des travaux des années 80 ont montré que la nitrocellulose fonctionnait comme un photo-résist autodéveloppable par irradiation laser à 248 [2], 193 [2,3], ou 157 nm [4]. C'est pourquoi nous avons choisi comme réserve pour la gravure du métal un vernis à ongles (disponible en achat local), dont la formulation est à base de nitrocellulose (§ 7.1).

La nature du métal n'a que peu d'influence sur son opacité à 365 nm. Le titane a été retenu (de préférence au chrome par exemple) pour la possibilité de le graver dans une solution très diluée d'acide fluorhydrique, solution à anion non oxydant et parfaitement compatible avec une très fine couche de vernis organique.

En effet, le titane se classe parmi les métaux les plus oxydables. Mais il se couvre naturellement d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde très protectrice sans laquelle il serait attaqué par l'eau :



En présence d'ions fluorures, il se forme un complexe fluoré qui détruit l'oxyde. Le métal est alors facilement gravé par un acide dilué tel que HF, où les ions H<sup>+</sup> jouent le rôle d'oxydant :



Du verre à vitre flotté standard (sodocalcique) épais de 2 mm présente une transparence de 86 % à 365 nm [6] (raie "i" du mercure), longueur d'onde de travail de la laque photosensible (*photoresist*) pour une photolithographie standard. Sa qualité optique est suffisante pour en faire le support des masques envisagés (moyennant une légère correction du temps d'insolation). On se l'est procuré par achat local.

### 3 Etude expérimentale du procédé

#### 3.1 Dépôt de titane

Des substrats en verre sodocalcique standard ont été découpés au format 109 x 109 mm<sup>2</sup> et nettoyés dans une lessive alcaline [7].

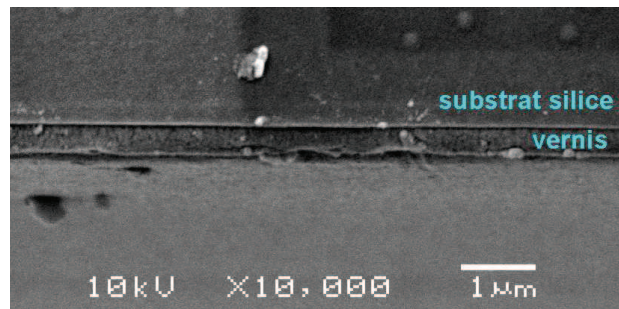
Pour une densité optique d'environ 4 [6], 200 nm de titane ont été déposés dans un bâti de pulvérisation cathodique RF diode [8] (10 mn, 150 W). La cible de titane de 75 mm permet d'obtenir une épaisseur de métal homogène sur une surface utile de 50 mm. Dans ce bâti, le substrat est placé au-dessus de la cible, ce qui permet de limiter le taux de défauts par empoussièrement.

#### 3.2 Préparation des couches de vernis

Sauf précision contraire dans le texte, les couches minces de vernis ont été préparées comme suit : le vernis commercial a été dilué à la concentration de 19 % (en masse) dans l'acétate d'éthyle, solvant classique et peu toxique du vernis à ongles (§ 7-2). Le vernis dilué a été enduit par centrifugation à la tournette [9] sur les substrats métallisés (10 s à 550 rpm, puis 30 s à 5500 rpm), sans formation de fils.

Les substrats d'essai de petites dimensions (50 x 50 x 0,7 mm<sup>3</sup>) ont subi un séchage d'une demi-heure à 150 °C, temps porté à une heure sur les substrats épais, de 109 mm de côté, pour tenir compte de leur inertie thermique.

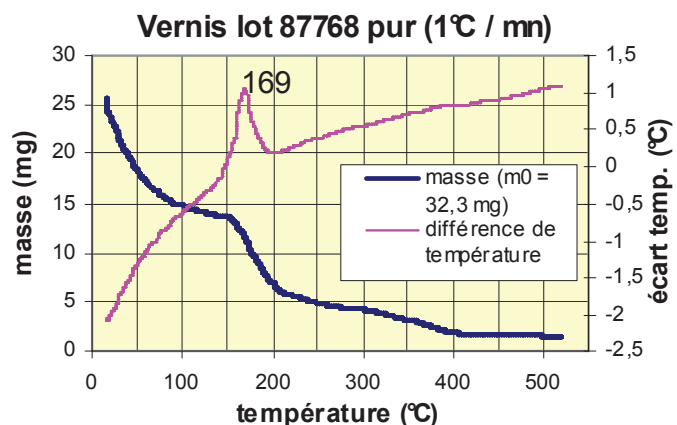
L'épaisseur obtenue varie de 0,3 à 0,5 µm [10] (*figure AV-4*), en vaguelettes suivant la position sur le substrat. Cette dispersion, est observable par les couleurs d'interférences vertes ou rouges de la surface (*figure AV-12*). Bien que peu gênante pour l'ablation laser, la dispersion d'épaisseur pourrait sans doute être améliorée en remplaçant l'acétate d'éthyle très volatil par d'autres solvants [2,3,4,11,12] (§ 7-2).



*figure AV-4 : épaisseur du vernis sur un substrat clivé*

#### 3.3 Caractérisation du vernis

Un échantillon de 32,3 mg de vernis pur a été caractérisé par Analyse Thermo-Gravimétrique couplée à une Analyse Thermique Différentielle [13], sous flux d'azote (*figure AV-5*). Après une phase d'évaporation très rapide des solvants volatils, la perte de masse ralentit vers 150 °C. La perte de masse rapide et le pic exothermique vers 169 °C correspondent à la dégradation de la nitrocellulose par auto-combustion [12]. Les composants les moins volatils ne partent qu'au-dessus de 250-300 °C. Il reste encore quelques % de résidus charbonnés à 520 °C.



*figure AV-5 : analyse ATG /ATD du vernis à ongles*



Cette faculté d'auto-combustion de la nitrocellulose, due au fait que la molécule renferme à la fois le combustible et le comburant, explique la quasi-absence de suies redéposées sur le substrat lors de l'ablation laser du vernis.

Pourtant, de manière surprenante, une couche mince de vernis (0,3 à 0,5  $\mu\text{m}$ ) peut subir un étuvage de 1 h à 200 °C sans signe visible de dégradation (pas de jaunissement). M.W. Geis *et al.* [3] avaient déjà distingué deux mécanismes de dégradation de la nitrocellulose suivant la "rapidité" de l'apport d'énergie dans la couche. Pendant un étuvage à plus de 150 °C, le début de décomposition exothermique de la nitrocellulose génère une quantité de chaleur interne. Mais, si la couche est mince, les pertes thermiques par la surface compensent largement l'exothermie de la décomposition. La dégradation auto-entretenue, correspondant au mécanisme rapide de M.W. Geis, ne peut pas s'enclencher.

La figure AV-6 regroupe des spectres de transmission [14] du vernis séché à 150 °C (les spectres ont été corrigés de la transmission du substrat utilisé, en silice pure dans ce cas). Un spectre a été obtenu à partir d'une épaisseur  $d = 10 \mu\text{m}$ , les autres à partir de l'épaisseur dispersée  $d = 0,3$  à  $0,5 \mu\text{m}$ .

En négligeant la réflexion (<10 %), l'absorption est le complément de la transmission. A 248 nm, la fine couche de vernis absorbe environ les  $\frac{3}{4}$  de l'intensité UV. A 308 nm, il faut une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  pour absorber la même proportion du rayonnement.

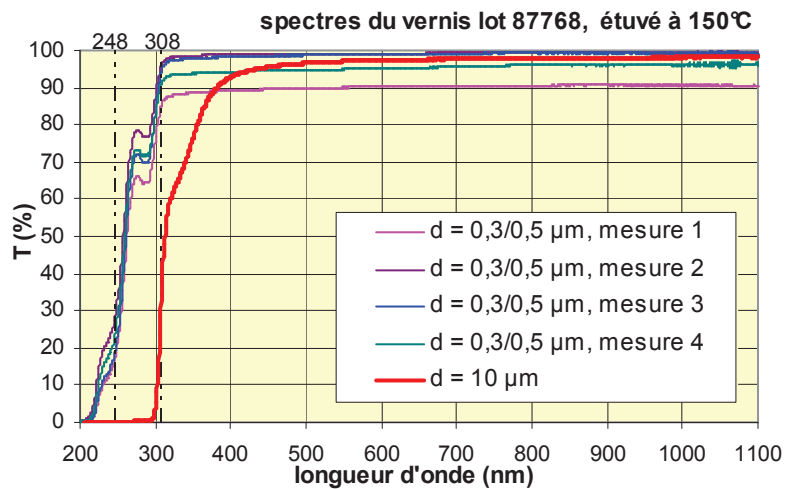


figure AV-6 : spectres de transmission du vernis à ongles

Le coefficient d'absorption à 248 nm de la loi de Beer :  $\alpha_{248} = \frac{-1}{d} \ln(T_{248})$  peut être évalué à partir des valeurs moyennes de transmission et d'épaisseur. Suivant T.F. Deutsch [2], la longueur d'absorption est définie comme  $l_{248} = 1/\alpha_{248}$ . On trouve respectivement :  $\alpha_{248} = 3,5 \mu\text{m}^{-1}$  et  $l_{248} = 0,28 \mu\text{m}$ . T.F. Deutsch indique une valeur  $l_{248} = 6 \mu\text{m}$  pour la nitrocellulose pure. Notre vernis est donc plus absorbant à 248 nm que la nitrocellulose pure, sans doute à cause des constituants ajoutés dans sa formulation, qui fonctionnent ici comme des colorants sensibilisateurs [12].

### 3.4 Ablation du vernis sur des grandes plages

Tout d'abord, notons l'importance de la température de cuisson de la couche. Sur une couche séchée à 150 °C, les tirs laser ne provoquent que des projections très limitées de gouttelettes fondues en dehors de l'image (figure AV-7), alors qu'après une cuisson limitée à 115°C les projections sont nombreuses. Des bavures par retour de vernis fondu sont observées dans la zone ablatée. Comme l'a montré l'ATG, un étuvage à 150 °C permet d'éliminer la quasi-totalité des solvants volatils. Pendant et après l'ablation, une partie non ablatée du vernis (au bord de l'image) n'est que "refondue". Quand il est plus concentré, le vernis liquéfié reste plus visqueux, ce qui limite les projections et les bavures.

Les figures AV-7 et AV-8 montrent des fenêtres carrées de 0,410 mm, ouvertes après des tirs statiques avec les paramètres suivants : KrF  $\lambda = 248$  nm, taux de réduction  $R_d = 7,5$ , énergie sortie laser  $E = 54$  mJ / tir, transmission atténuateur  $A = 20$  %, fluence  $F \approx 460$  mJ.cm<sup>-2</sup>.

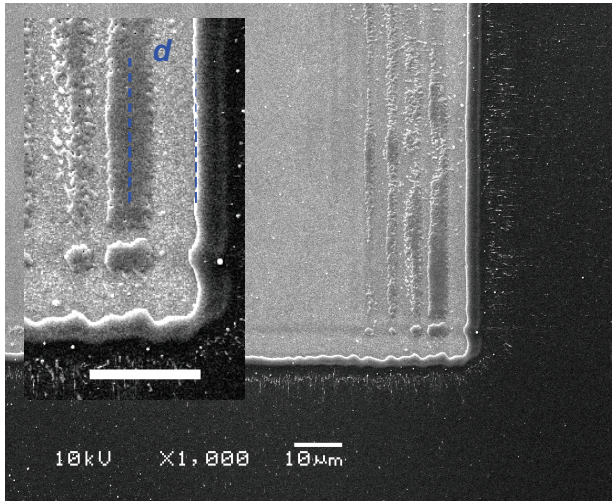


figure AV-7 : vernis sur Ti, 1 tir à 248 nm et 460 mJ.cm<sup>-2</sup>, agrandissement en insert

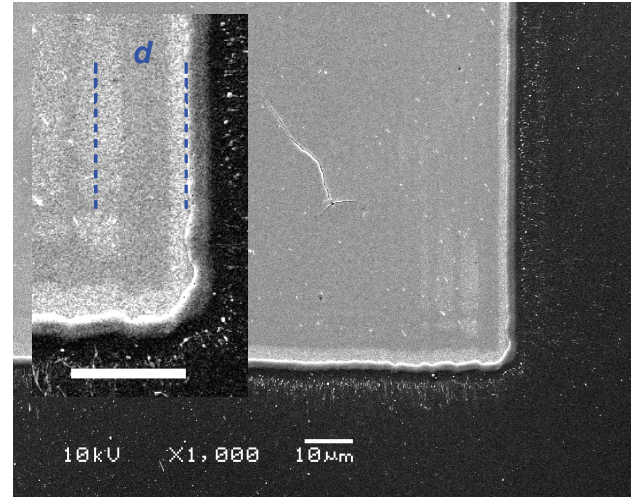


figure AV-8 : vernis sur Ti, 2 tirs à 248 nm et 460 mJ.cm<sup>-2</sup>, agrandissement en insert

Après un seul tir, quelques restes de vernis fondus sont dus au manque d'homogénéité de la fluence, notamment près des bords suite à des figures de diffraction (*annexe IV*). Après deux tirs, l'ablation est complète. On note un début de fissuration de la couche de titane. Ces paramètres correspondent donc aux critères énoncés plus haut.

La figure AV-9 montre l'ablation du vernis en deux tirs à  $F = 900$  mJ.cm<sup>-2</sup>. Cette fluence est un peu excessive car un écaillage et un début de fusion du titane se produisent par endroits. Néanmoins, elle nous permet de mettre en évidence et de discuter qualitativement les phénomènes. Nous pouvons distinguer 4 zones sur la photo :

- Dans la zone centrale (1) au premier tir, au moins les  $\frac{3}{4}$  du rayonnement direct ont été couplés au vernis (*cf.* caractérisation figure AV-6). C'est probablement plus, puisqu'une partie du rayonnement, non absorbée sur le trajet aller, est réfléchi à l'interface sur le titane. Cette absorption est responsable de l'ablation proprement dite du vernis. Il se peut que la couche de titane ait commencé à s'échauffer vers la fin du premier tir, mais insuffisamment pour se fissurer.

A partir du second tir, la couche de titane était pratiquement totalement exposée. Elle s'est échauffée rapidement et fortement (très localement jusqu'à la fusion dans ce cas). Même si le temps de refroidissement ( $t_r \approx 1$  ms, *cf.* AIII.2.2.4) était nettement plus long que les 20 ns de l'impulsion du laser, le cycle thermique brutal a provoqué la fissuration de la couche. Les calories emmagasinées se sont évacuées principalement par le substrat ( $Q_I$  sur le schéma figure AV-9) et aussi par conduction latérale dans la couche de titane. La couche était le siège d'une onde de chaleur vers l'extérieur de la fenêtre (*annexe AIII*).

- Dans la seconde zone de la figure AV-9, près du bord, le vernis a laissé des résidus. Ils correspondent probablement aux résidus charbonnés obtenus après 520 °C en ATG. Ils ne forment pas une couche suffisamment dense pour empêcher la gravure chimique du titane. Nous pensons que cette zone n'a pas été éclairée par le laser et que le vernis a été liquéfié puis vaporisé par chauffage indirect via le titane qui fonctionnait alors comme une chauffeferette. La



quantité de chaleur  $Q_2$  transférée par le titane a été suffisante pour atteindre la température d'auto-combustion du vernis ( $\approx 170^\circ\text{C}$ , voir ci-dessus § 3.3).

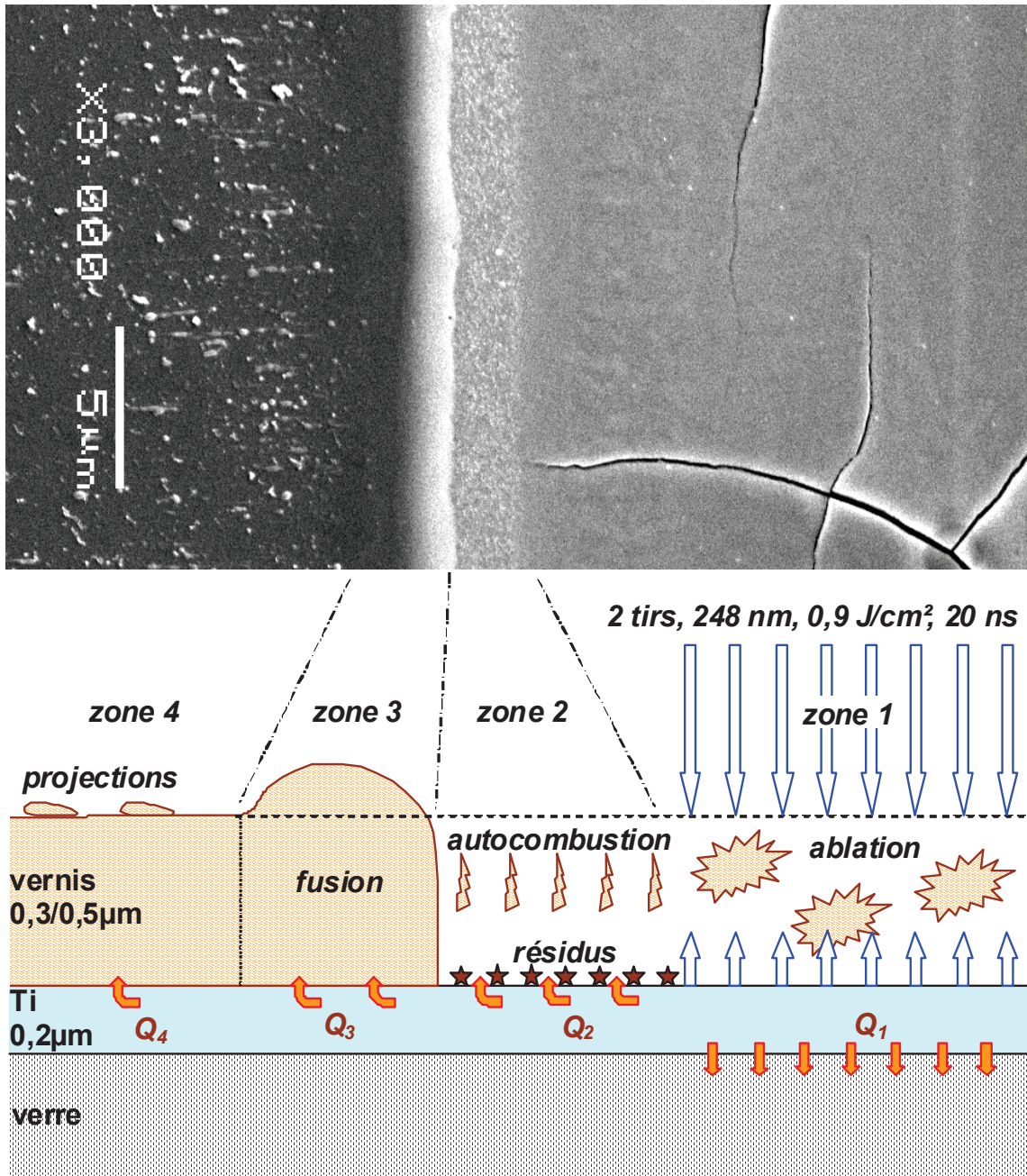


figure AV-9 : vernis sur Ti, 2 tirs à 248 nm et  $900 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , schéma de l'ablation du vernis

- Dans la troisième zone le vernis a fondu et s'est rassemblé en bourrelet sous l'effet de la tension superficielle. Cette fusion existe dès le premier tir, mais on note un net recul (1,5 à 2  $\mu\text{m}$ ) de la frontière au second tir (distance  $d$ , figures AV-7 et AV-8), et pratiquement plus aucun recul aux tirs suivants.

A partir du second tir, la fusion du vernis ne peut provenir que de son échauffement indirect via le titane avec un transfert de chaleur  $Q_3$ .

- Dans la zone extérieure (4), la présence de gouttelettes de vernis projetées montre que la température de la couche de vernis n'était pas suffisante à cette distance du bord pour permettre leur fusion et leur nappage.

La figure AV-10 présente le bord d'une ligne obtenue à  $F = 490 \text{ mJ.cm}^{-2}$  suivant la méthode du § 1. Chaque point de la ligne a subi de 4 à 6 tirs.

A 248 nm, compte tenu de la qualité du bord, une fluence d'environ  $F \approx 500 \text{ mJ.cm}^{-2}$  semble bien adaptée. Elle permet d'ablater environ 300 à 500 nm de vernis par tir. A 193 nm, T.F. Deutsch [2] avait noté une vitesse de gravure non linéaire de la nitrocellulose pure, avec une efficacité maximum par Joule située vers  $500 \text{ mJ.cm}^{-2}$ . Un mécanisme analogue pourrait expliquer les défauts d'ablation observés figure AV-7, ils semblent liés à des faibles fluences locales dues aux figures de diffraction (voir ci-dessous, § 3.5). Par contre, nous n'avons pas observé de comportement très différent du vernis en fonction de la dispersion d'épaisseur.

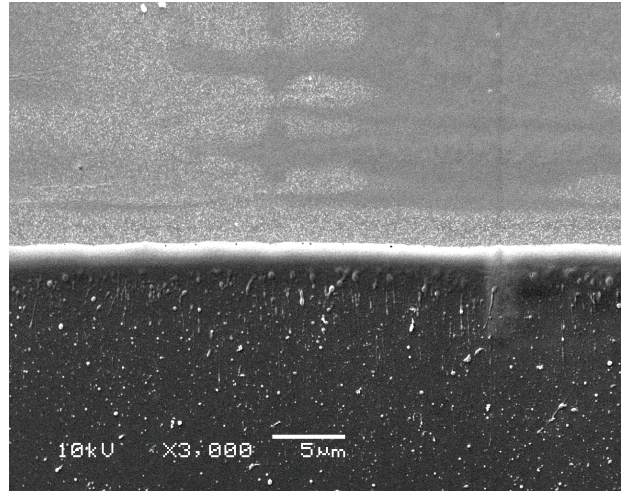


figure AV-10 : gravure dynamique du vernis sur Ti, après 4 à 6 tirs,  $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $F = 490 \text{ mJ.cm}^{-2}$

A 308 nm, la fine couche de vernis n'absorbe directement qu'une faible partie du rayonnement (figure AV-6). Néanmoins des gravures correctes du vernis (préparé dans les mêmes conditions que ci-dessus) ont été obtenues pour une fourchette étroite de fluence de  $F = 800$  à  $F = 900 \text{ mJ.cm}^{-2}$ . Dans ce cas, c'est essentiellement le chauffage indirect via la couche de titane qui vaporise le vernis. En-dessous de  $F = 800 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , la couche de vernis se décolle du titane et se rassemble en un voile qui se replie, et résiste aux tirs ultérieurs. Au-dessus de  $F = 900 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , on note des pertes d'adhérence locales sur les bords du vernis (observables par la présence de franges colorées sous le microscope), et à partir de  $F = 1 \text{ J.cm}^{-2}$ , ce sont des languettes de vernis qui sont arrachées le long des bords. Ces décollements sont attribués à une vaporisation brutale de solvants résiduels au contact du titane chaud. Dans les zones gravées, le titane fissure à partir de  $F = 1 \text{ J/cm}^{-2}$ .

### 3.5 Ablation du vernis, limite de résolution

Le travail décrit dans ce paragraphe n'a été conduit qu'à  $\lambda = 248 \text{ nm}$ .

Pour graver des lignes fines, on est amené à fermer considérablement l'ouverture du masque réglable "MA 35", au moins dans une dimension. La figure AV-11 montre les largeurs de lignes obtenues en optimisant l'ouverture de la fente et l'énergie du faisceau laser. En dessous d'une largeur minimum d'environ 8-9  $\mu\text{m}$ , la fermeture de la fente conduit à un élargissement de l'image imprimée.

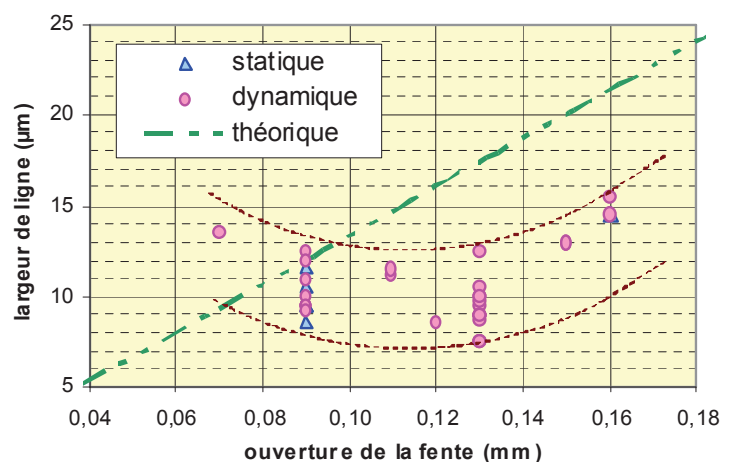


figure AV-11 : limite de résolution de l'ablation du vernis,  $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $R_d = 7,5$



Un tel comportement est la signature de phénomènes de diffraction. Cet aspect optique est traité plus en détails dans l'annexe IV.

Le montage photo de la figure AV-12 montre l'aspect des gravures obtenues par une série de tirs statiques en changeant l'ouverture de la fente MA 35 de  $\pm 0,02$  mm ( $\approx \pm R_d \times 2,5$   $\mu\text{m}$ ) autour d'une valeur critique. La diffraction déforme considérablement les images par rapport à l'image géométrique rectangulaire, et on constate de nouveau que la fermeture de la fente élargit l'image.

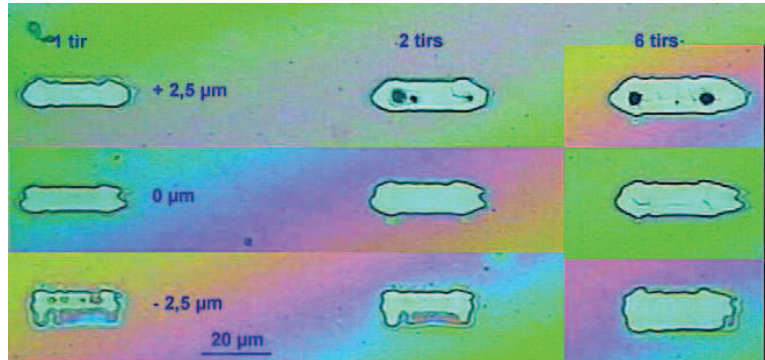


figure AV-12 : gravures en modifiant l'ouverture de la fente MA 35, tirs statiques,  $\lambda = 248$  nm,  $R_d = 7,5$

De plus, toutes les gravures de la figure AV-12 ont été obtenues avec les mêmes réglages d'énergie du laser, de l'atténuateur et du taux de réduction, qui fournissaient une fluence  $F = 900$  mJ.cm<sup>-2</sup> sur de grandes plages; mais pour ces images de dimensions très réduites, le calcul de fluence n'a plus de sens. L'aspect du vernis insuffisamment ablaté (-2,5  $\mu\text{m}$ , 1 et 2 tirs), et du titane fondu sur 2 spots (+ 2,5  $\mu\text{m}$ , 2 et 6 tirs), montre que la répartition de l'énergie dans la fenêtre résulte :

- de la superposition ou de l'étalement des franges de diffraction plutôt que de la formation de l'image géométrique (à forte énergie, des franges à quelques microns ont même été imprimées en dehors de l'image principale, voir figure AV-1).
- du fait qu'une ouverture plus grande laisse passer plus d'énergie sans pour autant augmenter la surface de l'image.

D'autre part, comme on l'a vu ci-dessus, la température d'auto-combustion du vernis peut être atteinte par diffusion thermique, plus ou moins loin de l'image aérienne (jusqu'à env. 2  $\mu\text{m}$ ), suivant l'énergie qui s'y trouve concentrée à chaque tir. C'est probablement la raison pour laquelle nous constatons qu'à 6 tirs, l'image est plus élargie avec l'ouverture "+ 2,5  $\mu\text{m}$ " comparativement à l'ouverture "0  $\mu\text{m}$ " (figure AV-12).

Enfin, la modification de l'ouverture dans le sens longitudinal modifie également l'énergie totale contenue dans l'image et, par ce biais, elle agit également sur la largeur obtenue.

Ainsi, à la limite de résolution, les réglages deviennent délicats et peu prévisibles à cause des nombreux paramètres interdépendants (ce qui explique la dispersion des résultats présentés figure AV-11).

C'est pourquoi, la gravure des lignes fines a été optimisée empiriquement. Le réglage de l'énergie a été basé sur l'aspect de la couche de titane, en nous situant au début

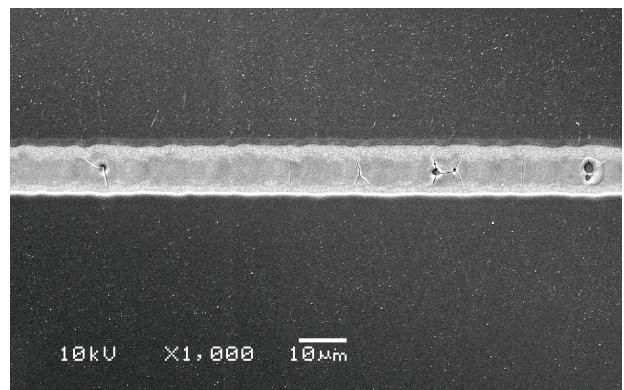
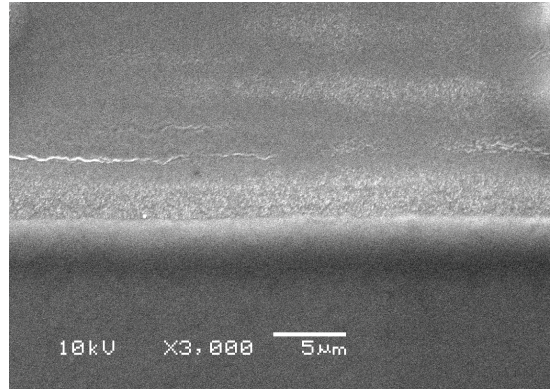


figure AV-13 : ligne (9  $\mu\text{m}$ ) gravée dans le vernis

de la fissuration, de manière à éviter les manques locaux d'ablation du vernis, tout en limitant les spots de titane fondu. Nous avons obtenu ainsi des conditions reproductibles. Alors, malgré la qualité médiocre des images obtenues en mode statique, la technique de chevauchement des fenêtres permet encore de graver dans le vernis des lignes de qualité acceptable (*figure AV-13*).

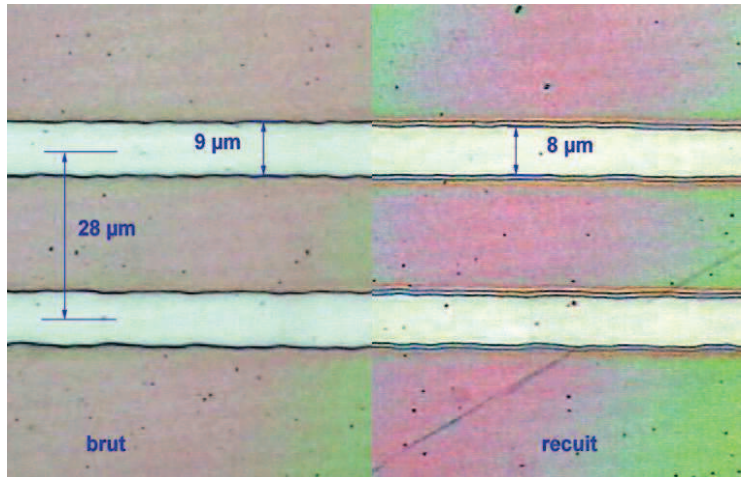
### 3.6 Recuit du vernis

Nous avons observé ci-dessus, à  $\lambda = 308$  nm et à forte fluence, que l'échauffement du vernis via la couche de titane provoquait des décollements, voire des arrachements des bords de motifs par vaporisation brutale des solvants. Bien que peu visible, ce phénomène se manifeste encore dans les conditions optimales à  $\lambda = 248$  nm, sous la forme d'une adhérence plus faible au moment de la gravure du métal : sans précautions, nous constatons que la gravure progresse très vite et de manière irrégulière sous le vernis, ou encore qu'il se forme des échancrures liées à des poussières ou à des petits défauts locaux.



*figure AV-14 : bord de ligne,  $\lambda = 248$  nm,  $F = 505 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , recuit 1h à  $150^\circ\text{C}$*

Il s'est avéré nécessaire de pratiquer un recuit à  $150^\circ\text{C}$ , après l'ablation du vernis et avant la gravure du titane, pour restaurer une bonne adhérence du vernis sur le film métallique (1 h sur les masques de 109 mm). La *figure AV-14* montre le bord d'une ligne après recuit. Par comparaison avec la *figure AV-10*, il apparaît que le recuit a fait disparaître les projections de gouttelettes à l'extérieur du motif, ce qui prouve que le vernis est passé par un état fluide. Il a pu ainsi "recoller" à la surface du titane.



*figure AV-15 : vernis ablaté, avant/après recuit 1h à  $150^\circ\text{C}$*

Au cours de cette opération, le bourrelet de vernis fondu s'affaisse et la frontière se déplace un peu vers le centre du motif, ce qui diminue d'environ  $1 \mu\text{m}$  la largeur d'une ligne gravée (montage photo, *figure AV-15*).

### 3.7 Gravure chimique du titane

Les 200 nm de titane se gravent facilement, à température ambiante, par immersion dans une solution d'acide fluorhydrique HF dilué à 3% (en volume, dans l'eau) (*cf.* § 2). Pour garantir le bon mouillage, en tout point, de la solution sur la couche à graver, 0,07% (en masse) d'un tensioactif fluoré compatible [15] y sont ajoutés.

Après 20 à 23 secondes d'immersion, les motifs apparaissent clairs, l'essentiel du métal est gravé, en particulier sur les pourtours des motifs, au bord du vernis. A ce stade, l'affouillement sous le vernis est limité à environ 0,5  $\mu\text{m}$  par bord. Toutefois, on observe souvent des résidus provenant vraisemblablement (i) de zones où le titane a fondu sous l'impact du laser et s'est rassemblé en gouttelettes, ou (ii) de pellicules de titane décollées et recollées à côté, venant ainsi doubler localement son épaisseur.

Pour éviter d'augmenter l'affouillement en prolongeant la gravure, on la stoppe par rinçage à l'eau désionisée, et on pratique un nouveau recuit à l'étuve à 150°C. Comme précédemment ce recuit a pour effet de refondre le vernis qui vient ainsi protéger le bord du titane déjà gravé.

Une nouvelle immersion de 20 à 23 secondes dans la solution de gravure permet ensuite d'éliminer toutes les puces restantes sans dégrader les cotes du motif.

*Nota* : Les verres à base de silice sont attaqués par HF. A la concentration utilisée, la vitesse de gravure du verre à vitres est très faible, néanmoins comme la gravure du titane n'est pas homogène, le substrat en verre se trouve plus ou moins exposé à la solution suivant les endroits. Il en résulte un aspect dépoli. A l'utilisation des masques réalisés (*figure 18*), les UV sont diffusés par le dépoli. Nous sommes alors amenés à augmenter les temps d'insolation des *photoresists* pour compenser des insuffisances d'insolation locales. Avec un *photoresist* positif [16], la perte de cote, de l'ordre du micron, qui en résulte reste acceptable pour ce type de circuit.

### **3.8 Décapage du vernis**

Après les cuissons à 150 °C et la gravure du titane, le vernis est devenu insoluble dans les solvants courants. Plusieurs techniques ont été testées pour le décaper :

- Le "Pyranha Etch" ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2:1), à environ 40 °C, décape le vernis en environ 10 à 12 mn. Malheureusement, la couche de titane est également attaquée dans cette solution, elle devient semi-transparente au bout d'une heure et il apparaît une coloration jaune-orangé, caractéristique du titane en réaction avec l'eau oxygénée. De même, le mélange sulfo-nitrique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{HNO}_3$ , 1:1), vers 70 °C, décape le vernis mais dissout également une partie du titane.
- Un bain neuf de "Remover 1165" [17] décape le vernis en quelques minutes, à 50 – 80 °C, sans endommager le titane. Il se rince à l'eau. Mais son efficacité semble diminuer rapidement avec l'usage.
- La couche de vernis à ongles a été totalement décapée, en environ 1 mn, par gravure ionique réactive [18], avec un débit de 50 sccm d'oxygène pur, sous une pression de 10 millitorr ; la puissance RF était fixée à 100 W. Après 3 mn supplémentaires dans le plasma, la couche inférieure de titane ne paraissait pas endommagée, elle conservait une densité optique supérieure à 4 [6].

## **4 Conception et optimisation des programmes de la station de travail (résumé)**

La démarche de conception d'un programme de gravure laser est exposée *annexe II* (§ 3). La stratégie adoptée est fonction des dimensions de la ou des fenêtres élémentaires qui



seront utilisées pour graver les motifs. Les dimensions X-Y de la plus petite fenêtre sont ici celles des plus petites longueurs ou largeurs de lignes du dessin de la pièce finie (après utilisation du masque), corrigées pour prendre en compte les écarts introduits par les gravures chimiques (affouillement sous la réserve ou "surgravure", ...). C'est ce pinceau qui servira à construire le motif, d'abord en gravant des segments de lignes puis en accolant des lignes, si nécessaire, (avec un recouvrement de 3 à 5  $\mu\text{m}$ ) pour obtenir des motifs plus larges.

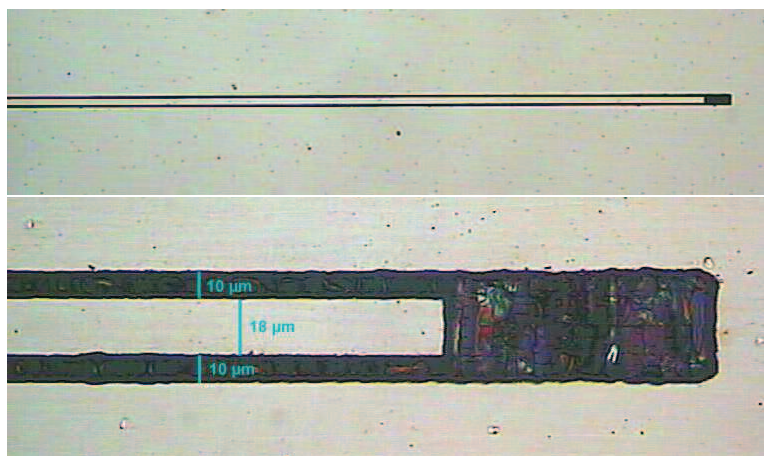
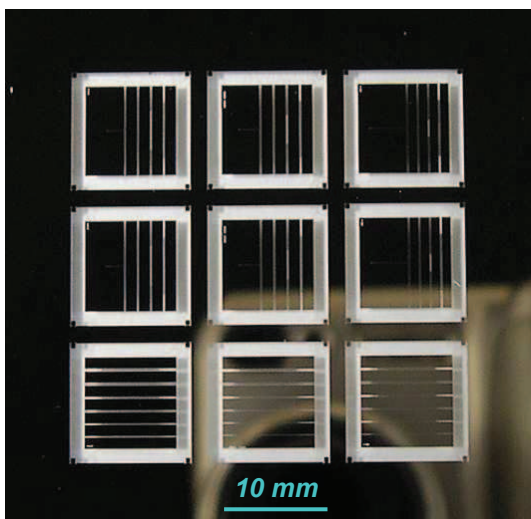
Le temps nécessaire pour couvrir de grandes surfaces avec un petit pinceau peut devenir prohibitif. Il est alors préférable d'utiliser une fenêtre plus grande (masque MA 35 plus ouvert), mais le réglage de l'ouverture est manuel sur notre station, ce qui impose un réalignement par rapport au motif déjà gravé à chaque changement d'ouverture. Le nombre de fenêtres différentes utilisées résulte donc d'un compromis. Un sous-programme est écrit pour chaque ouverture.

Dans l'application présentée au § 5, nous avons opté pour une dimension de fenêtre spécifique aux lignes fonctionnelles, et une dimension de fenêtre plus large pour réaliser les dégagements périphériques. Les gravures ont été réalisées en mode dynamique, sauf à des endroits délicats comme par exemple les extrémités des stubs (*figure AV-16*). L'exécution des programmes correspondant au masque final présenté a nécessité plusieurs heures.

## **5 Exemple d'application**

Le nombre d'instructions des programmes, et leur temps d'exécution, augmentent avec la surface de vernis à ablater. Des applications telles que des masques de photolithographie pour des structures hyperfréquences coplanaires sont donc particulièrement intéressantes, car elles s'obtiennent en gravant des sillons étroits, entre les lignes conductrices (métalliques) et un plan de masse (métal non gravé) qui occupe la plus grande partie de la surface.

La *figure AV-16* présente un masque réalisé à l'occasion des travaux de thèse d'Arnaud-Gides Moussavou [19]. Des couches minces de matériau ferroélectrique KTN ( $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ ) ont été déposées par ablation laser (PLD) sur divers substrats, et recouvertes de 2  $\mu\text{m}$  de cuivre par pulvérisation cathodique. Des résonateurs quarts d'onde à 10 GHz ont été simulés et leurs dessins ont été transposés dans un programme de gravure de vernis, après correction des cotes du masque de 5  $\mu\text{m}$  pour tenir compte de la gravure chimique isotrope du cuivre. La couche de cuivre a été gravée par photolithographie classique à l'aide du masque présenté (*figure AV-18*).



détails agrandis d'un résonateur

*figure AV-16 : masque de photolithographie en titane pour résonateurs agiles en fréquence, en bande X*



Des réponses hyperfréquences de bonne qualité ont été mesurées, et en particulier il a été démontré une agilité de 7 % en fréquence, en fonction du potentiel continu appliqué entre le résonateur et le plan de masse, superposé au signal hyperfréquence [20].

## 6 Conclusion

La possibilité de réaliser des masques de photolithographie à partir de produits courants, par gravure laser, a été démontrée. Basée sur l'utilisation d'un laser à excimères et d'une station de travail pilotée par ordinateur, la procédure est souple et bien adaptée à des prototypes de circuits de résolution moyenne. Le titane a été choisi comme couche opaque du masque. Du vernis nitrocellulose (vernis à ongles) a fonctionné comme un *resist* auto-développant pour la gravure chimique du titane. Le procédé mis au point est résumé dans le

diagramme présenté *figure AV-17*. Des améliorations pourront être apportées, notamment en améliorant l'uniformité de l'épaisseur du vernis, et en améliorant l'optique de projection pour réduire les phénomènes de diffraction.

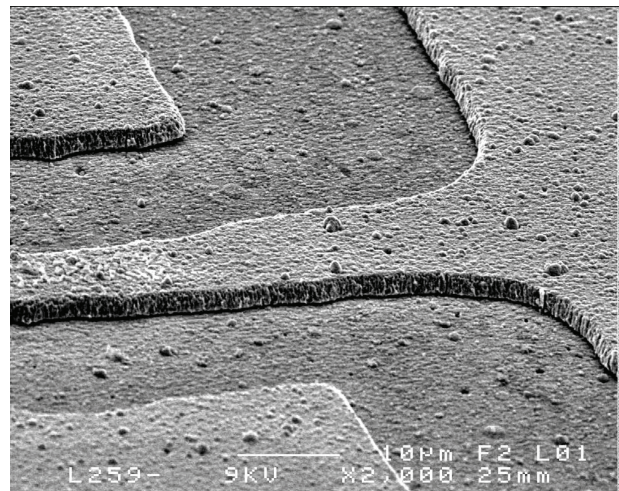
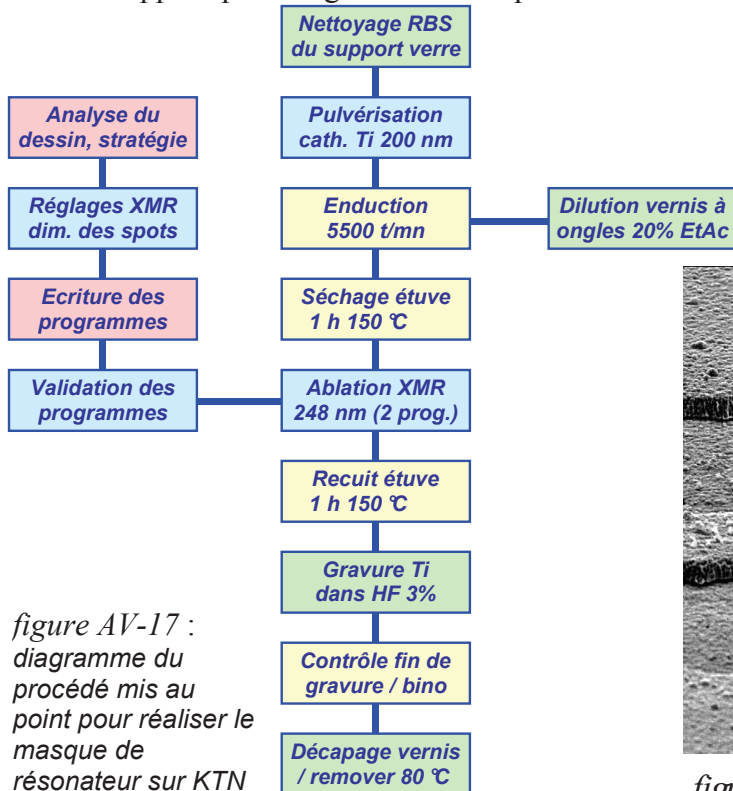


figure AV-18 : résonateur en cuivre, gravé sur une couche de KTN

## 7 Fiches de produits

### 7.1 Références et composition qualitative du vernis utilisé

- *Références :*

Vernis Nivea incolore "Sea Extracts Manicure – Base & Top Shine", ref.: lot 87768, [21]

- *Eléments de formulation :*

*Base du vernis (\*)*: nitrocellulose de grade non précisé (en solution c'est le "collodion", coulée en feuille c'est le "celluloïd"). La cellulose peut être plus ou moins nitrée suivant les applications envisagées. Fusion : vers 150-170 °C, mais il y a combustion. Comme le produit contient, de par sa composition, à la fois le combustible et l'oxydant, il peut se consumer spontanément. La nitrocellulose à fort taux d'azote permet de réaliser des explosifs "sans fumée".

tableau AV-1 : ingrédients du vernis listés au dos du blister (les proportions ne sont pas indiquées)

Item de la composition indiquée	Ref. [5] handbook	Formule brute	Nom normalisé, autre dénomination	Fonction [22]	Temp. fusion	Temp. ébull.
Nitrocellulose		(*)	collodion, celluloïd	filmogène	(*)	
Phtalic anhydride	7342	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	1,3-isobenzofurandione	filmogène	130,8°C	295°C
Glycols copolymer			polymères	filmogène		
Ethyl acetate	186	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	acetic acid ethyl ester	solvant	-83,6°C	77.1°C
Isopropyl alcohol	10335	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	2-propanol	solvant	-89,5°C	82.3°C
Aqua		H <sub>2</sub> O	eau	solvant	0°C	100°C
Butyl acetate	121	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	acetic acid, butyl ester	solvant	-78°C	126.1°C
Butylene glycol	3346	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	1,4-butanediol	solvant	20.1°C	235°C
Trimellitic anhydride	7341	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	1,3-dihydro,1,3-dioxo,5-isobenzofurancarboxylic acid	estérifiant, plastifiant	162°C	242° C à 14mm Hg
Acetyl tributyl citrate	CAS : 77-90-7	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>7</sub>	acetylcitric acid tributyl ester	plastifiant	-80°C	173°C à 1mm Hg
Glyceryl linoleate	linoleic ac: 8223 CAS: 2277-28-3	C <sub>21</sub> H <sub>39</sub> O <sub>4</sub>	9,12-octadecadienoic acid glyceryl ester, (= ?) vitamine F	émollient, émulsifiant		
Glyceryl linolenate	linolenic ac: 8287 CAS: 18465-99-1	C <sub>21</sub> H <sub>37</sub> O <sub>4</sub>	9,12,15-octadecatrienoic acid glyceryl ester	émollient, émulsifiant		
Benzophenone-3	7620	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	(2-hydroxy,4-methoxy phenyl)-phenylmethanone, oxybenzone	absorbant UV	65,5°C	?
Tocopheryl acetate	2788	C <sub>31</sub> H <sub>52</sub> O <sub>3</sub>	vitamin E acetate	antioxydant	-27,5°C	184°C à 0,01mmHg
Chondrus Crispus			algue, carraghenane	gélifiant		
CI 60725				colorant violet		

*Nota* : On remarquera que les solvants et plastifiants, additifs, ..., ont des températures d'ébullition (*i.e.* des masses moléculaires et des vitesses d'évaporation) étagées.

## 7.2 Diluants alternatifs pour le vernis

tableau AV-2 : solvants du vernis susceptibles de remplacer l'acétate d'éthyle comme diluant [5]

<i>Solvant</i>	<i>Synonyme</i>	<i>Température d'ébullition</i>	<i>Concentr. max. autorisée dans l'air</i>
Acétate d'éthyle	Acetic acid ethyl ester	77 °C	400 ppm
Méthyl éthyl cétone	2-butanone	80 °C	200 ppm
Alcool isopropylique	2-propanol	82 °C	400 ppm
Acetate de propyle	Acetic acid propyl ester	102 °C	200 ppm
Acetate de butyle	Acetic acid butyl ester	126 °C	150 ppm
Acétate d'amyle [2,3,4]	Pentyl acetate, acetic acid pentyl ester	149 °C	100 ppm
Acétate de cellosolve [11]	Ethylene glycol monoethyl ether acetate	156 °C	5 ppm

## **Bibliographie de l'annexe V**

- <sup>1</sup> Machine d'alignement de masques et d'insolation en contact "MJB3", Süss MicroTec AG, D 85748 Garching, lampe à vapeur de mercure haute pression Osram HBO 350W/S.
- <sup>2</sup> T.F. Deutsch and M.W. Geis, *Self-developing photoresist using excimer laser exposure*, J. Appl. Phys., **54**, 12, (1983), pp. 7201-7204.
- <sup>3</sup> M.W. Geis, J. N. Randall, T. F. Deutsch, P. D. DeGraff, K. E. Krohn and L. A. Stern, *Self-developing resist with submicrometer resolution and processing stability*, Appl. Phys. Lett., **43**, 1, (1983), pp. 74-76.
- <sup>4</sup> D. Henderson, J. C. White, H. G. Craighead and I. Adesida, *Self-developing photoresist using a vacuum ultraviolet F<sub>2</sub> excimer laser exposure*, Appl. Phys. Lett., **46**, 9, (1985), pp. 900-902.
- <sup>5</sup> D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 82<sup>nd</sup> ed., (2001-2002), CRC Press, Boca Raton, FL 33431.
- <sup>6</sup> Radiomètre: Vilber Lourmat F-77202 Marne-la-Vallée, VLX-3W, avec cellule CX 365, mesure intégrée dans la bande 355 – 375 nm.
- <sup>7</sup> "RBS 25" Traitements Chimiques de Surface, F-59236 Frelinghien, dilué à 15%, 10 mn à 60 °C, rinçage l'eau désionisée ultra pure.
- <sup>8</sup> Plassys, F-91630 - Marolles en Hurepoix.
- <sup>9</sup> Centrifugeuse de photoresist : Spin Coater KW-4A, Chemat Technology, CA 91324 Northridge, USA.
- <sup>10</sup> Profilomètre "Talystep", Tayor Hopson Ltd, LE4 9JQ Leicester, UK.
- <sup>11</sup> R. Wilkinson and R.W. Crowell, *Composition for use in making an ablative imaging medium*, brevet EP0051281, (1982).
- <sup>12</sup> H. Furutani, H. Fukumura, H. Masuhara, S. Kambara, T. Kitaguchi, H. Tsukada and T. Ozawa, *Laser-induced decomposition and ablation dynamics studied by nanosecond interferometry. 2) A reactive nitrocellulose film*, J. Phys. Chem. B, **102**, 18, (1998), pp. 3395-3401.
- <sup>13</sup> DSC-TGA, ref. STD 2960, TA Instruments France, Division de Waters SAS, 5, rue Jacques Monod, 78280 Guyancourt, tél.: 01 30 48 94 60 .
- <sup>14</sup> Spectromètre Lambda 20, Perkin Elmer Inc., MA 02451 Waltham, USA.
- <sup>15</sup> "Forafac 1033", acide polyfluorosulfonique, Elf Atochem, activité cédée à Dupont en 2002, production à 60870 Villiers Saint Paul.
- <sup>16</sup> "Microposit® S1828", Shipley Europe, CV3 2RQ Coventry, UK.
- <sup>17</sup> "Microposit® Remover 1165", Shipley Europe, CV3 2RQ Coventry, UK, ingrédients : 1-méthyl-2-pyrrolidinone (94-95%), Pyrrolidone Compound (5-6%)
- <sup>18</sup> Bâti de Gravure Ionique Réactive NE 110, Nextrel F-38330 Montbonnot St Martin; configuration "planar": dans une cloche d'environ 300 mm, la RF (13,65 MHz) est appliquée à l'électrode inférieure, recouverte d'une plaque de silice épaisse de diamètre 120 mm environ, sur laquelle on pose à plat l'échantillon à traiter.
- <sup>19</sup> A.-G. Moussavou, G. Legeay, R. Sauleau, S. Députier, X. Castel, A. Perrin, R. Benzerga, M. Guilloux-Viry, and K. Mahdjoubi, *Tunable stub resonators on KTN ferroelectric thin films*, proceedings of EuCap, 2<sup>nd</sup> European Conference on Antennas and Propagation, Edinburgh, UK, 11-16 nov., (2007).
- <sup>20</sup> A.G. Moussavou, S. Députier, A. Perrin, R. Sauleau, X. Castel, G. Legeay, R. Benzerga, K. Mahdjoubi and M. Guilloux-Viry, *KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> ferroelectric thin films grown by pulsed laser deposition : structural characteristics and applications to microwave devices*, Phys. Stat. Sol. C, **5**, 10, (2008), pp. 3298-3303.
- <sup>21</sup> Vernis Nivea incolore "Sea Extracts Manicure – Base & Top Shine" ref.: lot 87768, 4 flacons de 10 ml, achetés chez Carrefour Langueux, le 08/12/2004 (1), et le 12/04/2007 (3), code barres : 4005808877683, Nivea beauté®, Beiersdorf AG Hamburg, made in France.
- <sup>22</sup> voir par exemple le site : <http://membres.lycos.fr/leflacon/index.php>.



## Annexe VI

### Bibliographie étendue et classée

#### Table des matières de l'annexe VI

1	Articles de revue, thèses et ouvrages concernant l'ITO, sa mise en œuvre et ses propriétés .	81
1.1	Articles de revue.....	81
1.2	Thèses.....	81
2	Articles spécialisés concernant particulièrement l'ITO.....	82
2.1	Oxydes Transparents et Conducteurs.....	82
2.1.1	Structures à base d'oxyde d'indium.....	82
2.1.2	Autres Oxydes Transparents Conducteurs.....	82
2.2	Dépôt de couches minces d'ITO.....	83
2.2.1	Pulvérisation cathodique.....	83
2.2.1.1	Pulvérisation RF / DC / Magnétron / Bias.....	83
2.2.1.2	Puissance de dépôt.....	84
2.2.1.3	Température de dépôt.....	84
2.2.1.4	Pression de travail.....	84
2.2.1.5	Pression partielle d'O <sub>2</sub> .....	85
2.2.1.6	Pressions partielles de H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> .....	85
2.2.1.7	Autres gaz réactifs.....	86
2.2.1.8	Distance cible / substrat.....	86
2.2.1.9	Pulvérisation cathodique assistée par irradiation UV.....	87
2.2.2	Autres techniques de dépôt.....	87
2.2.3	Cibles et substrats.....	88
2.2.3.1	Cibles.....	88
2.2.3.2	Substrats en verre.....	88
2.2.3.3	Substrats polymères.....	88
2.2.4	Recuits, post-traitements.....	90
2.2.4.1	Recuits.....	90
2.2.4.2	Traitements laser et UV.....	90
2.2.4.3	Autres traitements.....	91
2.3	Caractérisation de l'ITO.....	91
2.3.1	Epaisseurs, contraintes.....	91
2.3.2	Caractérisations électriques.....	91
2.3.3	Caractérisations optiques.....	92
2.3.4	Microscopie électronique.....	93
2.3.5	Caractérisations par rayons X, DRX, XPS.....	93



2.4 Microstructure et propriétés des couches d'ITO.....	94
2.4.1 Structure cristalline, cristallinité.....	94
2.4.2 Propriétés optiques .....	94
2.4.3 Propriétés électriques .....	95
2.4.4 Bande interdite, structure de bande .....	95
2.4.5 Opacification .....	95
2.4.6 Propriétés thermiques.....	95
2.5 Renforcement de la conductivité électrique par des métaux.....	96
2.6 Propriétés de surface, capteurs en ITO.....	96
2.6.1 Capteurs de gaz .....	97
2.6.2 Greffage moléculaire.....	97
2.7 Gravures de l'ITO .....	98
2.7.1 Photolithographie, lift-off.....	98
2.7.2 Gravure humide et solutions de gravure .....	98
2.7.3 Gravure sèche.....	99
2.7.4 Gravures par laser.....	99
3 Articles sur des sujets connexes .....	101
3.1 Propriétés optiques et électriques des matériaux, fonction diélectrique .....	101
3.2 Photolithographie, impact laser-couche mince .....	101
3.3 Conduction thermique, dynamique moléculaire .....	103
3.4 Capteurs de gaz .....	105
4 Autres livres, cours et recueils .....	105
4.1 Ouvrages généraux.....	105
4.2 Ouvrages plus spécialisés.....	105
4.3 Articles de revue, proceedings .....	106
5 Matériels et produits.....	106

*Avertissement* : le lecteur trouvera ci-dessous une liste d'ouvrages, d'articles (ou de leurs résumés), et de documents divers, consultés lors du travail présenté. Un classement sommaire et subjectif est proposé par centres d'intérêt. Le centre d'intérêt retenu ne correspond pas systématiquement au titre de l'article, ni à la raison pour laquelle tel ou tel article a éventuellement été cité dans la bibliographie d'un chapitre.

Le numéro entre crochets, devant une référence, renvoie à la bibliographie du chapitre où elle apparaît. Le fonctionnement des liens Internet a été vérifié fin septembre 2010.

## **1 Articles de revue, thèses et ouvrages concernant l'ITO, sa mise en œuvre et ses propriétés**

### **1.1 Articles de revue**

- ♦ [Intro-6] [I-21] [II-3] [III-7] [V-62] [AI-5] I. Hamberg and C.G. Granqvist, *Evaporated Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films : basic optical properties and applications to energy-efficient windows*, J. Appl. Phys., **60**, 11, (1986), pp. R123-R159.
- ♦ [VI-14] W. Göpel, K.D. Schierbaum, *SnO<sub>2</sub> sensors: current status and future prospects*, Sensors and Actuators B, **26**, 1-3, (1995), pp. 1-12.
- ♦ [III-14] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya and Y. Takahashi, *Tin doped indium oxide thin films : electrical properties*, J. Appl. Phys., **83**, 5, (1998), pp. 2631-2645.
- ♦ [Intro-17] R.S. Gordon, *Criteria for choosing transparent conductors*, Mater. Res. Soc. Bulletin, **25**, 8, (2000), pp. 52-57.
- ♦ [VI-13] N. Bârsan and U. Weimar, *Conduction model of metal oxide gas sensors*, Journal of electroceramics, **7**, 3, (2001), pp. 143-167.
- ♦ [Intro-7] [I-4] C. G. Granqvist and A. Hultåker, *Transparent and conducting ITO films : new developments and applications*, Thin Solid Films, **411**, 1, (2002), pp. 1-5.
- ♦ [Intro-5] P.P. Edwards, A. Porch, M.O. Jones, D.V. Morgan and R.M. Perks, *Basic materials physics of transparent conducting oxides*, Dalton Trans., **2004**, 19, (2004), pp. 2995-3002.
- ♦ [Intro-2] [I-9] [III-31] G.J. Exarhos and X.-D. Zhou, *Discovery-based design of transparent conducting oxide films*, Thin Solid Films, **515**, 18, (2007), pp. 7025-7052.
- ♦ [AIII-2] XXX, *ITO, tin-doped indium oxide for optical coating*, Cerac Technical Publication, <http://www.cerac.com/pubs/proddata/ito.htm>

### **1.2 Thèses**

- ♦ F. Maury, *Elaboration par OM-CVD du semiconducteur composite désordonné GaAs:(Si,C,H) : corrélations entre sa structure hétérogène et ses propriétés électroniques*, Thèse d'Etat, Institut National Polytechnique, Toulouse, (1985).
- ♦ E. Minami, *Reactive Ion Etching of zinc oxide and Indium-Tin-Oxide*, Thèse, University of California, dept. of electrical engineering and computer science, Berkeley, (1989).
- ♦ [AIII-33] P. Tounsi, *Méthodologie de la conception thermique des circuits électroniques hybrides et problèmes connexes*, Thèse du LAAS, Toulouse, (1992-1993).
- ♦ X. Castel, *Croissance épitaxiale et caractérisations de films minces supraconducteurs de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> : application à des antennes 38 GHz*, Thèse de l'Université de Rennes 1, (1997).
- ♦ [AIII-34] P. Dupuy, *Modèles thermiques et méthodologie d'analyse thermique pour circuits intégrés de puissance de type "Smart Power"*, Thèse du LAAS, Toulouse, (1998).
- ♦ S.A. Bashar, *Study of indium tin oxide (ITO) for novel optoelectronic devices*, Ph.D. thesis, King's College, Univ. of London, dept. of electronic engineering, (1998), <http://www.betelco.com/sb/phd>.
- ♦ [Intro-10] [I-41] [V-13] N. Outaleb, *Etude et réalisations technologiques de lignes microruban en silicium polycristallin et en oxyde d'indium dopé à l'étain et d'antennes planaires transparentes*, Thèse de l'Université de Rennes 1, (1999).
- ♦ [Intro-3] Baba Ali El Hadi, *Réalisation, caractérisation et application d'oxydes en couches minces*, Thèse de l'Université de Nantes, (1999).
- ♦ F. Claeysens, *Fundamental studies of pulsed laser ablation*, Thèse de l'Université de Bristol, (2001).
- ♦ [Intro-23] [I-42] T. Le Guillerm, *Elaboration par pulvérisation de films d'oxydes conducteurs transparents pour application antennes; optimisation par la méthode Taguchi*, rapport de stage de DEA Electronique, Université de Rennes 1, (2001).

- ♦ M. Bourry, *Développement de technologies microélectroniques sur verre, applications aux antennes micro-ondes embarquées*, Thèse de l'Université de Rennes 1, (2002).
- ♦ [Intro-4] D. Vaufrey, *Réalisation d'Oled à émission par la surface : optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques*, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon, (2003).
- ♦ [I-1] [II-16] [III-12] [IV-56] [V-11] [VI-11] S. Vigneron, *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain par pulvérisation cathodique à température ambiante*, Thèse de l'Université de Rennes 1, (2005).
- ♦ [IV-19] R. Benzerger, *Optimisation de la croissance de couches minces de composés par ablation laser*, Thèse de l'Université d'Orléans, (2005).
- ♦ [AIII-35] W. Habra, *Développement de modèles thermiques compacts en vue de la modélisation électrothermique des composants de puissance*, Thèse du LAAS, Toulouse, (2007).
- ♦ A.G. Moussavou, *Couches minces ferroélectriques  $KTa_{1-x}NbO_3$  (KTN) : applications à la reconfigurabilité de dispositifs hyperfréquences et des antennes BIE*, Thèse de l'Université de Rennes 1, (2008).

## **2 Articles spécialisés concernant particulièrement l'ITO**

### **2.1 Oxydes Transparents et Conducteurs**

#### **2.1.1 Structures à base d'oxyde d'indium**

- ♦ [Intro-18] R. Groth, *Untersuchungen an halbleitenden Indiumoxydschichten*, Physica Status Solidi B, **14**, 1, (1966), pp. 69-75.
- ♦ [I-77] A.J. Freeman, K.R. Poeppelmeier, T.O. Mason, R.P.H. Chang and T.J. Marks, *Chemical and thin film strategies for new transparent conducting oxides*, Mater. Res. Soc. Bulletin, **25**, 8, (2000), pp. 45-51.
- ♦ [Intro-9] Qing Luo, *Indium tin oxide thin film strain gages for use at elevated temperatures*, ETD Collection for University of Rhode Island, pap. AAI3025561, (2001),  
<http://digitalcommons.uri.edu/dissertations/AAI3025561>.
- ♦ [II-60] P.F. Newhouse, C.-H. Park, D.A. Keszler, J. Tate and P.S. Nyholm, *High electron mobility W-doped  $In_2O_3$  thin films by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett., **87**, 11, (2005), 112108, 3 p.
- ♦ [II-61] J.E. Medvedeva, *Magnetically mediated transparent conductors :  $In_2O_3$  doped with Mo*, Phys. Rev. Lett., **97**, 8, (2006), 086401, 4 p.

#### **2.1.2 Autres Oxydes Transparents Conducteurs**

- ♦ [Intro-15] K. Bädcker, *Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen (Sur la conductivité électrique et le pouvoir thermoélectrique de certains composés de métaux lourds)*, Annalen der Physik, **327**, 4, (1907), pp. 749-766.
- ♦ [Intro-16] G. Helwig, *Elektrische Leitfähigkeit und Struktur aufgestäubter Kadmiumoxydschichten (Conductivité électrique et structure des couches d'oxyde de cadmium pulvérisé)*, Z. Physik A Hadrons and Nuclei, **132**, 5, (1952), pp. 621-642.
- ♦ T.J. Coutts, W.P. Mulligan and X. Wu, *Fundamental investigations of cadmium stannate thin films*, TMS Annual Meeting, I : Advances in electrically conductive materials, (1997).
- ♦ M. Gibson, *A new method to characterize TCO/p contact resistance in a-Si solar cells*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **557**, (1999).
- ♦ [Intro-14] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda and H. Hosono, *Transparent p-type conducting oxides : design and fabrication of p-n heterojunctions*, Mater. Res. Soc. Bulletin, **25**, 8, (2000), pp. 28-36.
- ♦ Ch. Eisele Ch. E. Nebel and M. Stutzmann, *Light trapping by periodically structured TCO in the sub-micrometer range*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **609**, (2000), pp. A30.6.1- A30.6.6.
- ♦ [Intro-8] B.G. Lewis and D.C. Paine, *Applications and processing of transparent conducting oxides*, Mater. Res. Soc. Bulletin, **25**, 8, (2000), pp. 22-27.
- ♦ M. Arbab, *The base layer effect on the d.c. conductivity and structure of direct current magnetron sputtered thin films of silver*, Thin Solid Films, **381**, 1, (2001), pp. 15-21.
- ♦ [Intro-19] [I-78] T. Minami, *Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes*, Semicond. Sci. Technol., **20**, 4, (2005), pp. S35-S44.
- ♦ X. Wu, R.G. Dhere, D.S. Albin, T.A. Gessert, C. DeHart, J.C. Keane, A. Duda, T.J. Coutts, S. Asher, D.H. Levi, H.R. Moutinho, Y. Yan, T. Moriarty, S. Johnston, K. Emery and P. Sheldon, *High-Efficiency*

CTO/ZTO/CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells, preprint NREL/CP-520-31025, NREL, US depart. of Energy, 1617 Cole Bd., Golden, Colorado 80401-3393, (2001).

♦ [Intro-20] S. Pellicori, *The need for alternate transparent conduction oxides*, Cerac Coating Materials News, **11**, 2, (2001), [http://www.cerac.com/pubs/cmnm/cmnm11\\_2.HTM#Oxides](http://www.cerac.com/pubs/cmnm/cmnm11_2.HTM#Oxides).

♦ [Intro-21] J. Pern, *Stability Issues of Transparent Conducting Oxides (TCOs) for Thin-Film Photovoltaics*, APP International PV Reliability Workshop, Dec. 4-5, (2008), SJTU, Shanghai, China, <http://www.nrel.gov/docs/fy09osti/44665.pdf>

## 2.2 Dépôt de couches minces d'ITO

### 2.2.1 Pulvérisation cathodique

♦ [I-25] F. Paschen, *Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff and Kohlensäure bei verschiedenen Drücken erforderliche Potentialdifferenz (Sur la différence de potentiel nécessaire à la formation d'arc électrique dans de l'air, de l'hydrogène et du gaz carbonique sous différentes pressions)*, Annalen der Physik, **273**, 5, (1889), pp.69-96.

♦ [I-35] F. Stark, *Zur Theorie der Zerstäubung durch Atomstrahlen, (On the theory of sputtering by atomic rays)*, Z. Electrochem., **15**, (1909), pp. 509-512.

♦ [I-33] E.B. Henschke, *New collision theory of cathode sputtering of metals at low ion energies*, Phys. Rev., **106**, 4, (1957), pp. 737-753.

♦ [I-34] P. Sigmund, *Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets*, Phys. Rev., **184**, 2, (1969), pp. 383-416.

♦ [I-38] J. W. Coburn and E. Kay, *Positive ion bombardment of substrates in rf diode glow discharge sputtering*, J. Appl. Phys., **43**, 12, (1972), pp. 4965- 4971.

♦ [AIII-54] X.W. Zhou, H.N.G. Wadley, R.A. Johnson, D.J. Larson, N. Tabat, A. Cerezo, A.K. Petford-Long, G.D.W. Smith, P.H. Clifton, R.L. Martens, and T.F. Kelly, *Atomic scale structure of sputtered metal multilayers*, Acta Mater., **49**, (2001), pp. 4005-4015.

#### 2.2.1.1 Pulvérisation RF / DC / Magnétron / Bias

♦ [II-34] S. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A.K. Batabyal and A.K. Barua, *Properties of tin doped indium oxide thin films prepared by magnetron sputtering*, J. Appl. Phys., **54**, 6, (1983), pp. 3497-3501.

♦ Y. Shigesato, S. Takaki, and T. Haranoh., *Electrical and structural properties of low resistivity tin-doped indium oxide films*, J. Appl. Phys. **71**, 7, (1992), pp. 3356-3364.

♦ R. Latz, C. Duabe, T. Haranou, B. Oxker and K. Susuki, *Microwave plasma assisted sputtering*, Journal of non-crystalline solids, **218**, (1997), pp. 329-334.

♦ [I-49] [II-23] [VI-12] S. Bhagwat and R.P. Howson, *Use of magnetron sputtering technique for the control of the properties of indium tin oxide thin films*, Surface and Coatings Technology, **111**, 2-3, (1999), pp. 163-171.

♦ [I-44] [III-23] M. Bender, J. Trube and J. Stollenwerk, *Deposition of transparent and conducting indium-tin-oxide films by the r.f.-superimposed DC sputtering technology*, Thin Solid Films, **354**, 1-2, (1999), pp. 100-105.

♦ [I-48] I. Baía, B. Fernandes, P. Nunes, M. Quintela and R. Martins, *Influence of the process parameters on structural and electrical properties of r.f. magnetron sputtering ITO films*, Thin Solid Films, **383**, 1-2, (2001), pp. 244-247, et: I. Baía, B. Fernandes, P. Nunes, A. Cabrita, M. Quintela and R. Martins, *Correlation between the process parameters, the texture and the electrical properties of r.f. magnetron sputtering ITO films*, Proceedings of 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, may, (2000), pp. 210-213.

♦ T. Ishida, *Preparing conductive transparent ITO films by RF magnetron sputtering with low self-bias voltage and study of its self-bias*, Shinku, **44**, 8, (2001), pp. 747-750 (article en japonais).

♦ Tanaka Osamu, Tange Yoshihiro, Matsuda Hideaki, Suzaki Yoshifumi and Shikama Kyoichi, *Method for forming transparent conducting film*, Brevet JP2001123268, (2001), (Okura Ind. Co).

♦ Nakazawa Hiromi, Uchiumi Kentaro, Nagasaki Yuichi and Kurosawa Satoshi, *Transparent conductive film, its manufacturing method, and its application*, Brevet JP2001307553, (2001), (Tosoh Corp).

♦ [I-51] [II-43] T.C. Gorjanc, D. Leong, C. Py and D. Roth., *Room temperature deposition of ITO using r.f. magnetron sputtering*, Thin Solid Films, **413**, 1-2, (2002), pp. 181-185.

♦ [V-49] V. Teixeira, H.N. Cui, L.J. Meng, E. Fortunato and R. Martins, *Amorphous ITO thin films prepared by DC sputtering for electrochromic applications*, Thin Solid Films, **420-421**, (2002), pp. 70-75.

♦ W.J. Lee, Y.-K. Fang, J.-J. Ho, Ch.-Y. Chen, R.-Y. Tsai, D. Huang, F.C. Ho, H.W. Chou and C.C. Chen, *Pulsed-magnetron-sputtered low-temperature indium tin oxide films for flat-panel display applications*, Journal of Electronic Materials, **31**, 2, (2002), pp. 129-135.



- ♦ G. Grīnvalds, U. Kanders, J. Kļaviņš and A. Āzens, *Stabilisation of DC reactive magnetron sputtering process*, Annual Report, Institute of Solid State Physics, Univ. of Latvia, Riga, (2002).
- ♦ [I-58] Ch. Sujatha, G. Mohan Rao and S. Uthanna *Characteristics of indium tin oxide films deposited by bias magnetron sputtering*, Materials Science and Engineering B, **94**, 1, (2002), pp. 106-110.

### 2.2.1.2 Puissance de dépôt

- ♦ [III-32] J.A.Thornton, *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*, J. Vac. Sci. Technol., **11**, 4, (1974), pp. 666-670.
- ♦ [I-60] [II-42] [V-53] W.F. Wu, B.-S. Chiou and S.-T. Hsieh, *Effect of sputtering power on the structural and optical properties of RF magnetron sputtered ITO films*, Semicond. Sci. Technol., **9**, 6, (1994), pp. 1242-1249.
- ♦ [I-30] M.L. Escrivão, P.J.S. Pereira, J.L. Ferreira, M.R. Teixeira and M.J.P. Maneira, *Argon temperature and density versus the input power in a high pressure planar magnetron discharge*, Vacuum, **64**, 3-4, (2002), pp. 367-371.

### 2.2.1.3 Température de dépôt

- ♦ Swati Ray, Ratnabali Banerjee, N. Basu, A. K. Batabyal and A. K. Barua, *Properties of tin doped indium oxide thin films prepared by magnetron sputtering*, J. Appl. Phys. **54**, 6, (1983), pp. 3497-3501.
- ♦ H. Nanto, T. Minami, S. Orito and S. Takata, *Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films prepared on low-temperature substrate by rf magnetron sputtering under an applied external magnetic field*, J. Appl. Phys. **63**, 8, (1988), pp. 2711-2716.
- ♦ Segawa Yuji, *Electrode substrate having double layer of indium tin oxide and method for making the same*, Brevet US5506707, (1996), (Sony).
- ♦ [V-27] L.-J. Meng and M.P. dos Santos, *Properties of indium tin oxide films prepared by rf reactive magnetron sputtering at different substrate temperature*, Thin Solid Films, **322**, 1-2, (1998), pp. 56-62.
- ♦ G.S. Khrypunov and G.V. Yurchenko, *Effect of substrate temperature on the optical and electrical properties of ITO films obtained by magnetron sputtering*, Vakuumpye Tekhnologii Oborudonaviy, Trudy Mezhdunarodnogo Simpoziuma, 3<sup>rd</sup>, Kharkov, Ukraine, 22-24 sept., (1999).
- ♦ [V-28] E. Terzini, P. Thilakan and C. Minarini, *Properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering at elevated substrate temperature*, Materials Science and Engineering B, **77**, (2000), pp. 110-114.
- ♦ [II-45] [V-54] K. Zhang, F. Zhu, C.H.A. Huan and A.T.S. Wee, *Indium tin oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering method at a low processing temperature*, Thin Solid Films, **376**, 1-2, (2000), pp. 255-263.
- ♦ Ling Fang, Daming Zhuang, Jihong Zhang and Jiajun Liu, *Effects of the variation of oxide structure on the electrical and optical properties of ITO films*, Proceedings of SPIE, **4420**, Advanced Photonic Sensors: Technology and Applications, (2000), pp. 39-43.
- ♦ Jing Zhou and Jing Liu, *Analysis on effect of substrate temperature on structure and electrical properties of ITO films by XRD*, Wuhan Gongye Daxue Xuebao, **23**, 9, (2001), pp. 1-3.
- ♦ M.T. Gutierrez Garcia, J. Herrero Rueda and M.A. Martinez Calvo, *Method for obtaining transparent, electrically conducting oxides by means of sputtering*, Brevet EP 1184481, (2002).
- ♦ [I-43] T. Le Guillerm, S. Vigneron, X. Castel, G. Legeay et J. Pinel, *Elaboration in-situ de couches minces d'ITO par pulvérisation cathodique à température ambiante*, actes des 7<sup>èmes</sup> Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, Toulouse, 20-22 mars, (2002), pp. 335-338.
- ♦ Y. Hoshi and T. Kiyomura, *ITO thin films deposited at low temperature using a kinetic energy controlled sputter-deposition technique*, Thin Solid Films, **411**, 1, (2002), pp. 36-41.
- ♦ S. Vigneron, X. Castel, G. Legeay et J. Pinel, *Microtechnologie des oxydes semiconducteurs en couches minces*, Colloque, Gabès, mai, (2003).

### 2.2.1.4 Pression de travail

- ♦ [I-55] R. Mientus and K. Ellmer, *Reactive magnetron sputtering of tin-doped indium oxide (ITO) : influence of argon pressure and plasma excitation mode*, Surface and Coatings Technology, **142-144**, (2001), pp. 748-754.

### 2.2.1.5 Pression partielle d'O<sub>2</sub>

- ♦ M. Buchanan, J.B. Webb and D.F. Williams, *Preparation of conducting and transparent thin films of tin-doped indium oxide by magnetron sputtering*, Appl. Phys. Lett. **37**, 2, (1980), pp. 213-215.
- ♦ M. Buchanan, J.B. Webb and D.F. Williams, *The influence of target oxidation and growth-related effects on the electrical properties of reactively sputtered films of tin-doped indium oxide*, Thin Solid Films, **80**, 4, (1981), pp. 373-382.
- ♦ J. Dutta and S. Ray, *Variation in structural and electrical properties of magnetron-sputtered indium tin oxide films with deposition parameters*, Thin Solid Films, **162**, (1988), pp. 119-127.
- ♦ M. Hoheisel, S. Heller, C. Mrotzek and A. Mitwalsky, (Siemens), *Advanced transparent conductive oxide electrode for optoelectronic thin-film device*, Solid State Communications, **76**, 1, (1990), pp. 1-3.
- ♦ [I-50] [II-49] [V-50] Ch. Gi Choi, K. No, W.-Jae Lee, Ho-Gi Kim, S. Ok Jung, W. Jong Lee, W. S. Kim, Se J. Kim and Ch. Yoon, *Effects of oxygen partial pressure on the microstructure and electrical properties of indium tin oxide film prepared by d.c. magnetron sputtering*, Thin Solid Films, **258**, 1-2, (1995), pp. 274-278.
- ♦ [I-14] [II-39] W.F. Wu and B.-S. Chiou, *Effect of oxygen concentration in the sputtering ambient on the microstructure, electrical and optical properties of radio-frequency magnetron-sputtered indium tin oxide films*, Semicond. Sci. Technol., **11**, 2, (1996), pp. 196-202.
- ♦ [II-53] [V-55] M. Bender W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberger, B. Ocker and J. Stollenwerk, *Dependence of oxygen flow on optical and electrical properties of DC-magnetron sputtered ITO films*, Thin Solid Films, **326**, 1-2, (1998), pp. 72-77.
- ♦ [I-54] [V-44] D. Mergel, W. Stass, G. Ehl and D. Barthel, *Oxygen incorporation in thin films of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn prepared by radio frequency sputtering*, J. Appl. Phys., **88**, 5, (2000), pp. 2437-2442.
- ♦ Wenli Deng, Taizo Ohgi, Hitoshi Nejo and Daisuke Fujita, *Characteristics of indium tin oxide films deposited by DC and RF magnetron sputtering*, Jpn. J. Appl. Phys., part 1, **40**, 5A, (2001), pp. 3364-3369.
- ♦ D. Mergel, M. Schenkel, M. Ghebre and M. Sulkowski, *Structural and electrical properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn films prepared by radio-frequency sputtering*, Thin Solid Films, **392**, 1, (2001), pp. 91-97.
- ♦ H.-Y. Yeom, N. Popovich, E. Chason and D.C. Paine, *A study of the effect of process oxygen on stress evolution in d.c. magnetron-deposited tin-doped indium oxide*, Thin Solid Films, **411**, 1, (2002), pp. 17-22.
- ♦ Katoh Yukihiro and Kiyota Shogo, *Method of manufacturing substrate having transparent conductive film, substrate having transparent conductive film manufactured using method, and touch panel using the substrate*, Brevet US200234836, 21/03, (2002), (Nippon Sheet Glass).
- ♦ [III-21] S. Vigneron, X. Castel, G. Legeay et J. Pinel, *Propriétés des couches minces d'ITO : influence de la proportion d'oxygène*, 8<sup>èmes</sup> Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, La Rochelle, (2004).

### 2.2.1.6 Pressions partielles de H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>

- ♦ [I-73] H. Freller and P. Schack, *Method for preparing transparent, electrically conducting indium oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) films*, Brevet US 4400254, (1983).
- ♦ [I-71] S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota and K. Nakamura, *Low resistivity indium-tin oxide transparent conductive films. I. Effect of introducing H<sub>2</sub>O gas during direct current magnetron sputtering*, J. Vac. Sci. Technol. A, **8**, 3, (1990), pp. 1399-1402.
- ♦ Y. Shigesato, Y. Hayashi, A. Masui and T. Haranou, *The structural changes of indium-tin oxide and α-WO<sub>3</sub> films by introducing water to the deposition process*, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 4R, (1991), pp. 814-819.
- ♦ [I-74] M. Rottmann and A. Herbst, *Optical coatings for transparent conductive metal oxide films used in mfr. of solar cells, LCD etc. – comprises doped indium – and/or tin oxide(s) deposited on metal oxide layer by sputtering in a water vapour atmos.*, Brevet DE 4126811, 08/09/1991, (1993).
- ♦ [I-75] M. Rottmann and K.H. Heckner, *Change of optical, electrical and structural properties of sputtered indium tin oxide films by application of a new reactive sputter atmosphere*, Proceedings of SPIE, **2255**, Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XIII, (1994), pp. 628-638.
- ♦ [I-76] M. Rottmann and K.H. Heckner, *Electrical and structural properties of indium tin oxide films deposited by reactive DC sputtering*, J. Phys. D, **28**, 7, (1995), pp. 1448-1453.
- ♦ M. Ando, M. Takabatake, E. Nishimura, F. Leblanc, K. Onisawa and T. Minemura, *Roles of bonded hydrogens and oxygen vacancies on crystallization of hydrogenated amorphous indium tin oxide (a-ITO:H) Films*, 16th Intern. Conf. on Amorphous Semiconductors (ICAS16), sept., (1995), Kobe, Japan.
- ♦ K. Onisawa, E. Nishimura, M. Ando, M. Takabatake and T. Minemura, *Resistivity increase after crystallization of amorphous indium-tin oxide (ITO), Thin films prepared by DC magnetron sputtering at room temperature with H<sub>2</sub>O addition*, Intern. Workshop on Active-matrix Liquid-crystal Displays (AM-LCD'95), aug. 24-25, (1995), Osaka, Japan.



- ♦ K.-I. Onisawa, E. Nishimura, M. Ando, T. Satou, M. Takabatake and T. Minemura, *Low resistivity transparent indium tin oxide (ITO), Films sputtered at room temperature with H<sub>2</sub>O addition*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **424**, Flat-Panel Display Materials II, Pittsburgh, PA, (1996).
- ♦ E. Nishimura, M. Ando, K.-I. Onisawa, M. Takabatake and T. Minemura, *Structural change during annealing of amorphous indium-tin oxide films deposited by sputtering with H<sub>2</sub>O-addition*, Jpn. J. of Appl. Phys. Part 1, **35**, 5A, (1996), pp. 2788-2792.
- ♦ B.H. Lee, Ch.-H. Yi, I.-G. Kim and Si-H. Lee, *Effect of base pressure in sputter deposition on characteristics of indium tin oxide thin film*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **424**, Flat-Panel Display Materials II, Pittsburgh, PA, (1996), pp. 335-340.
- ♦ J.-H. Lan and I. Kanicki, *Atomic hydrogen effects on the optical and electrical properties of transparent conducting oxides for a-Si:H TFT-LCDs*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **424**, Flat-Panel Display Materials II, Pittsburgh, PA, (1996)
- ♦ [V-51] K. Zhang, F. Zhu, C.H.A. Huan and A.T.S. Wee, *Effect of hydrogen partial pressure on optoelectronic properties of indium tin oxide thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering*, J. Appl. Phys., **86**, 2, (1999), pp. 974-980.
- ♦ F. Zhu, K. Zhang, E. Guenther and Ch.-S. Jin, *Optimized indium tin oxide contact for organic light emitting diode applications*, Thin Solid Films, **363**, 1-2, (2000), pp. 314-317.
- ♦ F. Nüesch, E. W. Forsythe, Q. T. Le, Y. Gao and L. J. Rothberg, , *Importance of indium tin oxide surface acido basicity for charge injection into organic materials based light emitting diodes*, J. Appl. Phys., **87**, 11, (2000), pp. 7973-7980.
- ♦ M. Kiyotsugu, *Transparent conductive film*, Brevet JP2000147535, 26/05, (2000), (Toshiba).
- ♦ F. Zhu, K. Zhang, B.L. Low, S.F. Lim and S.J. Chua, *Morphological and electrical properties of indium tin oxide films prepared at a low processing temperature for flexible organic light-emitting devices*, Material science and engineering B, **85**, 2-3, (2001), pp. 114-117.
- ♦ Yamashita Nokubi, Yonekura Yoshimichi, Morita Shoji and Takano Akimi, *Transparent electrically conductive film and its production*, Brevet JP2001059157, 06/03, (2001), (Mitsubishi).
- ♦ A. Kloeppel and J. Trube, *Indium-tin-oxide (ITO) layer and its production*, Brevet WO2001086731, 12/05, (2001), (Unaxis).
- ♦ [I-72] [IV-85] [V-8] M. Ando, E. Nishimura, K.-I. Onisawa and T. Minemura, *Effect of microstructures on nanocrystallite nucleation and growth in hydrogenated amorphous indium-tin-oxide films*, J. Appl. Phys., **93**, 2, (2003), pp. 1032-1038.
- ♦ [I-68] Lee Yu-Chou and Cheng Tsung-Chi, *Sputtering process for depositing indium tin oxide and method for forming indium tin oxide layer*, Brevet US20060144695, (2006).

#### 2.2.1.7 Autres gaz réactifs

- ♦ Inoue Katsumi, Akao Yasuhiko, Takagi Satoru, Hayashi Yasuo, Fujiwara Akio, *Transparent conductive film, its manufacture, substrate with transparent conductive film, and touch panel*, Brevet JP2000113732, 21/04, (2000), (Asahi Glass Co).

#### 2.2.1.8 Distance cible / substrat

- ♦ [I-53] [V-56] C.V.R. Kumar and A. Mansingh, *Effect of target-substrate distance on the growth and properties of rf-sputtered indium tin oxide films*, J. Appl. Phys., **65**, 3, (1989), pp. 1270-1280.
- ♦ K. Tominaga, T. Ueda, T. Ao, M. Kataoka and I. Mori, *ITO films prepared by facing target sputtering system*, Thin Solid Films, **281-282**, 1-2, (1996), pp. 194-197.
- ♦ [I-45] Li-Jian Meng and M.P. dos Santos, *Influence of the target-substrate distance on properties of indium tin oxide films prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering*, Journal of vacuum science and technology A, **18**, 4, (2000), pp. 1668-1671.
- ♦ [I-64] D.J. You, S.K. Choi, H.S. Han, J.S. Lee and C.B. Lim, *Effect of the deposition geometry on the electrical properties within tin-doped indium oxide film deposited under a given RF magnetron sputtering condition*, Thin Solid Films, **401**, 1-2, (2001), pp. 229-234.
- ♦ [II-38] H. Ma, J.S. Cho and C.H. Park, *A study of indium tin oxide thin film deposited at low temperature using facing target sputtering system*, Surface and Coatings Technology, **153**, 2-3, (2002), pp. 131-137.

### 2.2.1.9 Pulvérisation cathodique assistée par irradiation UV

- ♦ Ishihara Tsuguo and Yoshioka Hideki, *Method for depositing ITO transparent electric conductive film*, Brevet JP2001335918, 07/12, (2001).

### 2.2.2 Autres techniques de dépôt

- ♦ J.C.C. Fan, *Preparation of Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO) films at low deposition temperatures by ion-beam sputtering*, Appl. Phys. Lett., **34**, 8, (1979), pp.5 15-517.
- ♦ S. Noguchi and H. Sakata, *Electrical properties of undoped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films prepared by reactive evaporation*, J. Phys. D: Appl. Phys., **13**, 6, (1980), pp. 1129-1133.
- ♦ [IV-11] J. Calderer, J.C. Manificier, L. Szepessy, J.M. Darolles, et M. Perotin, *Caractérisation des cellules solaires silicium (n)- $\text{In}_2\text{O}_3$  (dopé Sn) préparées par une méthode de vaporisation*, Revue de physique appliquée, **14**, (1979), pp. 485-490.
- ♦ J.C. Manificier, *Thin metallic oxides as transparent conductors*, Thin Solid Films, **90**, 3, (1982), pp. 297-308.
- ♦ Isozaki Yashuhito, Okano Kazuyuki and Hasegawa You, *Method for making transparent conductive films*, Brevet EP0261578, 30/03, (1988), (Matsushita Electric).
- ♦ [II-35] H. Kobayashi, T. Ishida, K. Nakamura, Y. Nakato and H. Tsubomura, *Properties of indium tin oxide films prepared by the electron beam evaporation method in relation to characteristics of indium tin oxide / silicon oxide / silicon junction solar cells*, J. Appl. Phys., **72**, 11, (1992), pp. 5288-5293.
- ♦ D. Gallagher, F. Scanlan, R. Houriet, H.J. Mathieu and T.A. Ring., *Indium-tin oxide films deposited by metal-organic decomposition*, J. Mater. Res., **8**, 12, (1993), pp. 3135-3144.
- ♦ [I-24] Y. Shigesato and D.C. Paine, *Study of the effect of Sn doping on the electronic transport properties of thin film indium oxide*, Appl. Phys. Lett., **62**, 11, (1993), pp. 1268-1270.
- ♦ J.P. Zheng and H.S. Kwok, *Low resistivity indium tin oxide films by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett., **63**, 1, (1993), p. 1.
- ♦ F. Hanus, A. Jadin and L. D. Laude, *Pulsed laser deposition of high quality ITO films*, Applied Surface Science, **96-98**, (1996), pp. 807-810.
- ♦ C. Coutal, A. Azema and J.C. Roustan, *Fabrication and characterisation of ITO thin films deposited by excimer laser evaporation*, Thin Solid Films, **288**, 1-2, (1996), pp. 248-253.
- ♦ R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya and Y. Takahashi, *Optical, structural, and electrical properties of indium oxide thin film prepared by the sol-gel method*, J. Appl. Phys., **82**, 2, (1997), pp. 865-870.
- ♦ T. Di Palma, R. Teghil, V. Marotta, A. Santagata and A. Giardini, *Indium Tin Oxide films deposited by reactive pulsed laser ablation*, Mater. Res. Soc. Spring Meeting 98, simp. Y : Advances in Laser Ablation of Materials, conf. 7.5, San Francisco, 13-17/04, (1998).
- ♦ J. Ma, D. Zhang, J. Zhao, C. Tan, T. Yang and H. Ma, *Preparation and characterisation of ITO films deposited on polyimide by reactive evaporation at low temperature*, Applied Surface Science, **151**, 3-4, (1999), pp. 239-243.
- ♦ [II-48] S.-S. Kim, Se-Y. Choi, Ch.-G. Park and H.-W. Jin, *Transparent conductive thin films through the sol-gel process using metal salts*, Thin Solid Films, **347**, 1-2, (1999), pp. 155-160.
- ♦ S. Laux, U. Schulz and N. Kaiser, *Coating surfaces with indium-tin oxide while being argon ion bombarded to allow low temperature coating*, Brevet DE19752889, 24/06, (1999).
- ♦ F.O. Adurodiya, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka and M. Motoyama, *Effect of Sn doping on the electronic transport mechanism of indium-tin-oxide films grown by pulsed laser deposition coupled with substrate irradiation*, J. Appl. Phys., **88**, 7, (2000), pp. 4175-4180.
- ♦ F.O. Adurodiya, H. Izumi, T. Ishihara, Yoshioka, M. Motoyama and K. Murai, *Low temperature ITO coatings*, J. Vac. Sci. Technol. A, **18**, (2000), p. 814.
- ♦ [II-37] Kachouane, M. Addou, A. Bougrine, B. El Idrissi, R. Messoussi, M. Regragui and J. C. Bernede, *Preparation and characterisation of tin-doped indium oxide films*, Materials Chemistry and Physics, **70**, 3, (2001), pp. 285-289.
- ♦ [II-51] Z.B. Zhou, R.Q. Cui, Q.J. Pang, Y.D. Wang, F.Y. Meng, T.T. Sun, Z. M. Ding and X.B. Yu, *Preparation of indium tin oxide films and doped tin oxide by ultrasonic spray CVD process*, Applied Surface Science, **172**, 3-4, (2001), pp. 245-252.
- ♦ D. Yu, W. Yu, D. Wang and Y Qian, *Structural, optical, and electrical properties of indium tin oxide films with corundum structure fabricated by a sol-gel route based on solvothermal reactions*, Thin Solid Films, **419**, 1-2, (2002), pp. 166-172.

- ♦ F.O. Adurodija, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka and M. Motoyama, *The electro-optical properties of amorphous indium tin oxide films prepared at room temperature by pulsed laser deposition*, Solar Energy Materials and Solar Cells, **71**, 1, (2002), pp. 1-8.
- ♦ T. Tsuchiya, A. Watanabe, H. Niino, A. Yabe, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai and S. Mizuta, *Low temperature growth of metal oxide thin films by metallorganic laser photolysis*, Applied Surface Science, **186**, 1-4, (2002), pp. 173-178.
- ♦ A.P. Caricato, M. De Sario, M. Fernández, G. Leggieri, A. Luches, M. Martino and F. Prudeniano, *Pulsed laser deposition of materials for optoelectronic application*, Applied Surface Science, **197-198**, (2002), pp. 458-462.
- ♦ Jin Back Choi, Jong Hun Kim, Kyung Ah Jeon and Sang Yeol Lee, *Properties of ITO films on nc-Si thin films on P-type Si substrate fabricated by pulsed laser deposition*, E-MRS spring meeting, Strasbourg, symp. E, conf. P28, (2002).
- ♦ A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, A. Mori and M. Okuda, *Highly conducting transparent indium tin oxide films prepared by pulsed laser deposition*, Thin Solid Films **411**, 1, (2002), pp. 23-27.
- ♦ [AIII-11] K.Y. Kim and S.B. Park, *Preparation and property control of nano-sized indium tin oxide particle*, Materials Chemistry and Physics, **86**, 1, (2004), pp. 210-221.

## 2.2.3 Cibles et substrats

### 2.2.3.1 Cibles

- ♦ O. Nobuhiro (Tosoh Corp), *ITO sputtering target for forming film at low temperature*, Brevet JP4293769, 19/10, (1992).
- ♦ [III-15] B.G. Lewis, R. Mohanty and D.C. Paine, *Structure and performance of ITO sputtering targets*, Society of Vacuum Coaters, 37<sup>th</sup> annual technical conference proceedings, (1994), 505/856-7188.
- ♦ M. Schlott, M. Kutzner, B.L. Gehman, N. Reger and F.J. Stadermann, *Nodule Formation on Indium-Oxide Tin-Oxide Sputtering Targets*, SID 96, Digest P-31, (1996), 4 p.
- ♦ [III-16] K. Utsumi, O. Matsunaga and T. Takahata, *Low resistivity ITO film prepared using the ultra high density ITO target*, Thin Solid Films, **334**, 1-2, (1998), pp. 30-34.
- ♦ S. Toru, K. Yoshikazu and K. Katsuya, *ITO sputtering target and its cleaning method*, Brevet US6106681, 22/08, (2000), (Japan Energy Corp).
- ♦ [AIII-15] M. Schlott, W. Dauth, M. Kutzner, B. Gehman and S. Vahlstrom, *Method of preparing indium oxide / tin oxide target for cathodic sputtering*, Brevet US6187253, 13/02, (2001).
- ♦ Uchiumi Kentaro and Kurosawa Satoshi, *Method for producing ITO thin film*, Brevet JP2001335925, 07/12, (2001), (Tosoh Corp).
- ♦ N.C. Pramanik and P.K. Biswas, *Development of nano indium tin oxide (ITO) grains by alkaline hydrolysis of In(III) and Sn(IV) salts*, Bull. Mater. Sci., **25**, 6, (2002), pp. 505-507.
- ♦ K. Nakashima and Y. Kumahara, *Effect of tin oxide dispersion on nodule formation in ITO sputtering*, Vacuum, **66**, 3-4, (2002), pp. 221-226.

### 2.2.3.2 Substrats en verre

- ♦ [II-1] [AIII-1] Notices techniques Corning : 1737 MIE 101, (11/2004), et 1737 F, (07/1998).

### 2.2.3.3 Substrats polymères

- ♦ [AIII-7] W.F. Wu and B.S. Chiou, *Mechanical properties of r.f. magnetron sputtered indium tin oxide films*, Thin Solid Films, **293**, 1-2, (1997), pp. 244-250.
- ♦ W.F. Wu and B.S. Chiou, *Deposition of indium tin oxide films on polycarbonate substrates by radio-frequency magnetron sputtering*, Thin Solid Films, **298**, 1-2, (1997), pp. 221-227.
- ♦ A.K. Kulkarni, K.H. Schulz, T.-S. Lim and M. Khan, *Electrical, optical and structural characteristics of indium-tin-oxide thin films deposited on glass and polymer substrates*, Thin Solid Films, **308-309**, (1997), pp. 1-7.
- ♦ [II-50] J. Ma, D. Zhang, J. Zhao, Ch. Tan, T. Yang and, H. Ma, *Preparation and characterisation of ITO films deposited on polyimide by reactive evaporation at low temperature*, Applied Surface Science, **151**, 3-4, (1999), pp. 239-243.

- ♦ [I-52] A.K. Kulkarni, K.H. Schulz, T.S. Lim and M. Khan, *Dependence of the sheet resistance of indium-tin-oxide thin films on grain size and orientation determined from X-ray diffraction techniques*, Thin Solid Films, **345**, 2, (1999), pp. 273-277.
- ♦ Y. Hoshi and R. Ohki, *Low energy rf sputtering system for the deposition of ITO thin films*, Electrochimica Acta, **44**, 21-22, (1999), pp. 3927-3932.
- ♦ [I-63] Z. Yang, S. Han, T. Yang, L. Ye, H. Ma and C. Cheng, *ITO films deposited on water-cooled flexible substrate by RF magnetron sputtering*, Applied Surface Science, **161**, 1-2, (2000), pp. 279-285.
- ♦ [I-62] Z.W. Yang, S.H. Han, T.L. Yang, L. Ye, D.H. Zhang, H.L. Ma and C.F. Cheng, *Bias voltage dependence of properties for depositing transparent conducting ITO films on flexible substrate*, Thin Solid Films, **366**, 1-2, (2000), pp. 4-7.
- ♦ J.-L. Huang, Y.-T. Jah, B.-S. Yau, Ch.-Y. Chen and H.-H. Lu, *Reactive magnetron sputtering of indium tin oxide films on acrylics – morphology and bonding state*, Thin Solid Films, **370**, 1-2, (2000), pp. 33-37.
- ♦ [I-57] Y. Shigesato, R. Koshi-ishi, T. Kawashima and J. Ohsako, *Early stages of ITO deposition on glass or polymer substrates*, Vacuum, **59**, 2-3, (2000), pp. 614-621.
- ♦ S.H. Shin, J.H. Shin, K.J. Park and H.H. Kim, *Optimisation of sputter parameters in ITO films prepared on polymeric substrates of room temperature*, Han'guk Pyomon Konghak Hochei, **33**, 3, (2000), pp. 199-205 (article en coréen).
- ♦ H.H. Kim, J.H. Lee, S.H. Shin, J.H. Shin, and K.J. park, *ITO films deposited by sputter method of powder target at room temperature*, Han'guk Pyomon Konghak Hochei, **33**, 5, (2000), pp. 349-355 (article en coréen).
- ♦ M. Chen, X. Bai, J. Gong, Ch. Sun, R. Huang and L. Wen, *Properties of reactive magnetron sputtered ITO films without in-situ substrate heating and post-deposition annealing*, Journal of Materials Science & Technology, **16**, 3, (2000), pp. 281-285.
- ♦ J.I. Han, Ch.J. Lee, S.K. Park, W.K. Kim and M.Gi Kwak, *Electrical and mechanical properties of indium-tin-oxide films deposited on polymer substrate using organic buffer layer*, Journal of information display, **2**, 2, (2001), pp. 52-60.
- ♦ J.S. Cho and S.K. Koh, *Enhanced adhesion between polycarbonate substrates and tin-doped indium oxide films by ion-assisted reaction*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **175-177**, (2001), pp. 505-510.
- ♦ Z.W. Yang, S. Han, T. Yang, L. Ye, H. Ma and X. Han, *Study of relationship between properties of flexible ITO films and fabricating parameters*, Taiyangnen Xuebao, **22**, 3, (2001), pp. 256-261 (art. en chinois).
- ♦ S.K. Park, J.In Han, W.K. Kim and M.Gi Kwak, *Deposition of indium-tin-oxide films on polymer substrates for applications in plastic-based flat panel display*, Thin Solid Films, **397**, 1-2, (2001), pp. 49-55.
- ♦ D.-F. Lii, B.-S. Yau, J.-L. Huang, Ch.-Y. Chen and W.-T. Lo, *Internal stress and adhesive strength of reactive magnetron sputtered indium tin oxide films on acrylics*, Journal of the Ceramic Society of Japan, **109**, (2001), pp. 9-11 (art. en japonais).
- ♦ Hiroshi Hara and Seiji Tsuboi, *Transparent conductive laminate, its manufacturing method, and display comprising transparent conductive laminate*, Brevet EP1081718, 07/03, (2001).
- ♦ Fang-Juan He and Rung-Yuan Tsai, *Liquid crystal display by using TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> compound film as the undercoat and top-coat*, Brevet TW451096, 21/08, (2001).
- ♦ Takeshi Okada and Taketo Nishida, *Transparent conductive film deposition method, and sputtering system for use in the method*, Brevet JP2001323370, 22/11, (2001), (Canon).
- ♦ D. Vaufrey, M. Ben Khalifa, M.-P. Besland, J. Tardy, C. Sandu, M.-G. Blanchin and J.-A. Roger, *Electrical and optical characteristics of indium tin oxide thin films deposited by cathodic sputtering for top emitting organic electroluminescent devices*, Materials Science and Engineering C, **21**, 1-2, (2002), pp. 265-271.
- ♦ F. Niino, H. Hirasawa and K.-I. Kondo, *Deposition of low-resistivity ITO on plastic substrates by DC arc-discharge ion plating*, Thin Solid Films, **411**, 1, (2002), pp. 28-31.
- ♦ C. Nunes de Carvalho, A. Luis, G. Lavareda, E. Fortunato and A. Amaral, *Effect of thickness on the properties of ITO thin films deposited by RF-PERTE on unheated, flexible, transparent substrates*, Surface and Coatings Technology, **151-152**, (2002), pp. 252-256.
- ♦ K.-H. Dittrich and D. Roth, *Method for producing a multi-functional, multi-ply layer on a transparent plastic substrate and a multi-functional multi-ply layer produced according to said method*, Brevet DE10031280, 24/01, (2002).
- ♦ Y.S. Kim, Y.-Ch. Park, S.G. Ansari, J.-Y. Lee, B.-S. Lee and H.-S. Shin, *Influence of O<sub>2</sub> admixture and sputtering pressure on the properties of ITO thin films deposited on PET substrate using RF reactive magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology, **173**, 2-3, (2003), pp. 299-308.
- ♦ [II-44] M. Purica, F. Iacomi, C. Baban, P. Prepelita, N. Apetroaei, D. Mardare and D. Luca, *Investigation of structural properties of ITO thin films deposited on different substrates*, Thin Solid Films, **515**, 24, (2007), pp. 8674-8678.



## 2.2.4 Recuits, post-traitements

### 2.2.4.1 Recuits

- ♦ [V-6] M. Avrami, *Kinetics of phase change II, transformation-time relations for random distribution of nuclei*, J. Chem. Phys., **8**, (1940), pp. 212-224.
- ♦ C.H.L. Weijtens and P.A.C. Van Loon, *Influence of annealing on the optical properties of indium tin oxide*, Thin Solid Films, **196**, 1, (1991), pp.1-10.
- ♦ M.A. Martinez, J. Herrero and M.T. Gutiérrez, *Post-deposition annealing effects in RF reactive magnetron sputtered indium tin oxide thin films*, Solar Energy Materials and Solar Cells, **26**, 4, (1992), pp. 309-321.
- ♦ [III-33] [V-31] V.G. Karpov, *Nucleation in disordered media*, Physical Review B, **50**, 13, (1994), pp. 9124-9127.
- ♦ [III-34] [V-32] A.B. Pevtsov, V.Yu. Davydov, N.A. Feoktistov and V.G. Karpov, *Nanoscale-crystallite nucleation and growth in amorphous solids*, Phys. Rev. B, **52**, 2 (1995), pp. 955-966.
- ♦ [V-24] L.-J. Meng, A. Maçarico and R. Martins, *Study of annealed indium tin oxide films prepared by rf reactive sputtering*, Vacuum, **46**, 7, (1995), pp. 673-680.
- ♦ D.C. Paine, T. Whitson, D. Janiac and C. Ow Yang, *Low temperature preparation of thin film indium tin oxide via controlled crystallization of as-deposited amorphous thin films*, Mater. Res. Soc. Meeting, Fall 98, simp. A : Polycrystalline Thin Films - Processing-Structure-Property Relationships, conf. 5.5, Boston, MA, 30/11-4/12 (1998).
- ♦ L. Kerkache, K. Sadaoui and A. Layadi, *Structural and electrical properties of as-deposited and annealed DC sputtered ITO thin films*, Eur. Phys. J. Appl. Phys., **1**, 2, (1998), pp. 177-180.
- ♦ [V-2] D.C. Paine, T. Whitson, D. Janiac, R. Beresford, C. Ow Yang and B. Lewis, *A study of low temperature crystallisation of amorphous thin film indium-tin-oxide*, J. Appl. Phys., **85**, 12, (1999), pp. 8445-8450.
- ♦ [V-41] H. Morikawa and M. Fujita, *Crystallization and decrease in resistivity on heat treatment of amorphous indium tin oxide thin film prepared by d.c. magnetron sputtering*, Thin Solid Films, **339**, 1-2, (1999), pp. 309-313.
- ♦ P.K. Song, H. Akao, M. Kamei, Y. Shigesato, and I. Yasui, *Preparation and crystallisation of tin-doped and undoped indium oxide films deposited by sputtering*, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 1-9A, (1999), pp. 5224-5226.
- ♦ M. Quaas, H. Steffen and H. Wulff, *GIXR and GIXRD Investigations of ITO Films during Post-Deposition Annealing*, Materials Science Forum, **321-324**, (2000), pp. 434-438.
- ♦ [Intro-11] [V-12] N. Outaleb, J. Pinel, M. Drissi, and O. Bonnaud, *Microwave planar antenna with RF-sputtered indium tin oxide films*, Microwave and Optical Technology Letters, **24**, 1, (2000), pp. 3-7.
- ♦ C. Nehl and D. Ginley, *Investigation of the amorphous to crystalline transition in Indium Tin Oxide films*, Rapport d'étude "undergraduate", (2000), ERULF, Univ. California, Santa Barbara.
- ♦ M. Quaas, H. Wulff, H. Steffen and R. Hippler, *Amorphous-to-crystalline transformation of thin ITO films studied by in-situ grazing incidence X-Ray diffractometry*, Materials Science Forum, **378-381**, (2001), pp. 320-325.
- ♦ [I-65] [V-7] K. Yukihiro and K. Shogo, *Method of manufacturing substrate having transparent conductive film, substrate having transparent conductive film manufactured using the method, and touch panel using the substrate*, Brevet US 2002034836, (2002), (Nippon Sheet Glass Co Ltd).
- ♦ [V-9] C.J. Huang and W.C. Shih, *Influence of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> ambient annealing of indium-tin oxide film on plastic substrate for organic light-emitting diode*, J. Electronic Materials, **32**, 10, (2003), p. L9.
- ♦ [V-10] Y. Hu, X. Diao, C. Wang, W. Hao and T. Wang, *Effects of heat treatment on properties of ITO films prepared by rf magnetron sputtering*, Vacuum, **75**, 2, (2004), pp. 183-188.
- ♦ [I-66] [V-34] J.-O. Park, J.-H. Lee, J.-J. Kim and S.-H. Cho, *Observation of crystallization behaviour in ITO films prepared by RF-magnetron sputtering with and without external heating*, Materials Science Forum, **449-452**, (2004), pp. 481-484.
- ♦ [V-1] C. Guillen and J. Herrero, *Structure, optical, and electrical properties of indium tin oxide thin films prepared by sputtering at room temperature and annealed in air or nitrogen*, J. Appl. Phys., **101**, 7, (2007), 073514, 7 p.

### 2.2.4.2 Traitements laser et UV

- ♦ [VI-24] B. Pashmakov, B. Claflin and H. Fritzsche, *Photoreduction and oxidation of amorphous indium oxide*, Solid State Commun., **86**, 10, (1993), pp. 619-622.
- ♦ [VI-25] C. Xirouchaki, G. Kiriakidis, and T. F. Pedersen, *Photoreduction and oxidation of as-deposited microcrystalline indium oxide*, J. Appl. Phys. **79**, 12, (1996), pp. 9349-9352.

- ♦ T. Szörényi, L.D. Laude, I. Bertóti, Zs. Geretovszky and Z. Kántor, *Low-fluence excimer laser irradiation-induced defect formation in indium-tin oxide films*, Applied Surface Science, **96-98**, (1996), pp. 363-369.
- ♦ [V-36] H. Hosono, M. Kurita and H. Kawazoe, *Excimer laser crystallisation of amorphous indium-tin oxide thin films and application to fabrication of Bragg gratings*, Thin Solid Films, **351**, 1-2, (1999), pp. 137-140.
- ♦ [V-65] H. Imai, A. Tominaga and H. Hirashima, *Ultra-violet-reduction and crystallisation of indium oxide films*, J. Appl. Phys., **85**, 1, (1999), pp. 203-207.
- ♦ [V-39] Y.H. Son, J.H. Lee and H.J. Kim, *Excimer laser crystallisation of a-ITO film deposited on plastics*, Journal of the Korean Physical Society, **42**, 6, (2003), pp. 814-816.
- ♦ W. Chung, P. Wickboldt, D. Toet, P.G. Carey and M.O. Thompson, *Laser-crystallised high quality ITO on plastic substrates for flexible displays*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **769**, Flexible Electronics-Materials and Device Technology, (2003), pp. 319-324.
- ♦ [V-38] W. Chung, M.O. Thompson, P. Wickboldt, D. Toet and P.G. Carey, *Room temperature indium tin oxide by XeCl laser annealing for flexible display*, Thin Solid Films, **460**, 1-2, (2004), pp. 291-294.
- ♦ [VI-2] Spectre UV d'une lampe à vapeur de mercure haute pression : <http://www.exfo-xcite.com/downloads/Graphs/relative-output-120q-vs-hbo100.pdf>.

### 2.2.4.3 Autres traitements

- ♦ C.T. Lee, Q.-X. Yu, B.-T. Tang and H.-Y. Lee, *Effects of plasma treatment on the electrical and optical properties of indium tin oxide films fabricated by r.f. reactive sputtering*, Thin Solid Films, **386**, 1, (2001), pp. 105-110.
- ♦ [AIII-45] P. Schaaf, *Laser nitriding of metals*, Progress in materials science, **47**, 1, (2002), pp. 1-161.
- ♦ S.H. Keshmiri, M. Rezaee-Roknabadi and, S. Ashok, *A novel technique for increasing electron mobility of indium-tin-oxide transparent conducting films*, Thin Solid Films, **413**, 1-2, (2002), pp. 167-170

## 2.3 Caractérisation de l'ITO

### 2.3.1 Epaisseurs, contraintes

- ♦ [V-16] H. Windischmann, *An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering*, J. Appl. Phys., **62**, 5, (1987), pp. 1800-1807.
- ♦ [I-46] [V-17] P.F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reilly and Z.G. Li, *Low-stress indium-tin-oxide thin films rf magnetron sputtered on polyester substrates*, Appl. Phys. Lett., **81**, 10, (2002), pp. 1800-1802.

### 2.3.2 Caractérisations électriques

- ♦ [III-5] E.H. Hall, *On a new action of the magnet on electric currents*, Amer. J. Math., **2**, (1879), pp. 287-292.
- ♦ [III-8] [AI-2] L.J. van der Pauw, *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*, Philips Res. Repts., **13**, 1, (1958), pp. 1-9.
- ♦ [III-9] [AI-3] L.J. van der Pauw, *A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*, Philips Tech. Rev., **20**, 8, (1958-1959), pp. 220-224.
- ♦ [III-19] E.J. Moore, *Quantum-transport theories and multiple scattering in doped semiconductors, I Formal theory, II Mobility of n-type gallium arsenide*, Phys. Rev., **160**, 3, (1967), pp. 607- 617 & 618-626.
- ♦ [III-20] E. Gerlach and M. Rautenberg, *Ionised impurity scattering in semiconductors*, Phys. Stat. Sol. B, **86**, 2, (1978), pp. 479-482.
- ♦ [III-38] J.R. Bellingham, M. Graham, C.J. Adkins and W.A. Philips, *Temperature dependence of the resistivity of amorphous indium oxide*, J. Non-Cryst. Solids, **137-138**, part 1, (1991), pp. 519-522.
- ♦ [V-57] J.E.A.M. van den Meerakker, E.A. Meulenlamp and M. Scholten, *(Photo)electrochemical characterisation of tin-doped indium oxide*, J. Appl. Phys., **74**, 5, (1993), pp. 3282-3288.
- ♦ [III-22] M. Higuchi, S. Uekusa, R. Nakano and K. Yokogawa, *Micrograin structure influence on electrical characteristics of sputtered indium tin oxide films*, J. Appl. Phys., **74**, 11, (1993), pp. 6710-6713.
- ♦ [II-47] [V-52] H. Kim and C.M. Gilmore, *Electrical, optical and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices*, J. Appl. Phys., **86**, 11, (1999), pp. 6451-6461.
- ♦ [III-18] N. Kikuchi, E. Kusano, H. Nanto, A. Kinbara and H. Hosono, *Phonon scattering in electron transport phenomena of ITO films*, Vacuum, **59**, 2-3, (2000), pp. 492-499.
- ♦ [Intro-1] [III-25] T. Minami, *New n-type transparent conducting oxides*, Mater. Res. Soc. Bulletin, **25**, 8, (2000), pp. 38-44.



- ♦ [III-10] Notice du National Institute of Standards and Technology (mise à jour 19/01/2001): *III Resistivity and Hall measurements*, <http://www.eeel.nist.gov/812/meas.htm>
- ♦ [III-11] [AI-4] Notice du National Institute of Standards and Technology (mise à jour 19/01/2001): *IV Algorithm example*, <http://www.eeel.nist.gov/812/samp.htm>
- ♦ [III-26] D. Mergel, M. Schenkel, M. Ghebre and M. Sulkowski, *Structural and electrical properties of  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  films prepared by radio-frequency sputtering*, Thin Solid Films, **392**, 1, (2001), pp. 91-97.
- ♦ [II-46] S.H. Keshmiri, M. Rezaee-Roknabadi and S. Ashok, *A novel technique for increasing electron mobility of indium-tin-oxide transparent conducting films*, Thin Solid Films, **413**, 1-2, (2002), pp. 167-170.
- ♦ [III-27] J. Ederth, P. Johansson, G.A. Niklasson, A. Hoel, A. Hultåker, P. Heszler, C.G. Granqvist, A.R. van Doorn and M.J. Jongerius, *Electrical and optical properties of thin films consisting of tin-doped indium oxide nanoparticles*, Phys. Rev. B, **68**, 155410, (2003), 10 p.
- ♦ [III-28] H.-C. Lee and O.O. Park, *Electron scattering mechanisms in indium-tin-oxide thin films : grain boundary and ionised impurity scattering*, Vacuum, **75**, 3, (2004), pp. 275-282.
- ♦ [III-29] H.-C. Lee and O.O. Park, *Behaviours of carrier concentrations and mobilities in indium-tin oxide thin films by DC magnetron sputtering at various oxygen flow rates*, Vacuum, **77**, 1, (2004), pp. 69-77.
- ♦ [III-39] A. Porch, D. Vernon and R.M. Perks, *Electromagnetic absorption in transparent conducting films*, J. Appl. Phys., **95**, 9, (2004), pp. 4734-4737.
- ♦ [III-30] H. Nakazawa, Y. Ito, E. Matsumoto, K. Adachi, N. Aoki and Y. Ochiai, *The electronic properties of amorphous and crystallized  $\text{In}_2\text{O}_3$  films*, J. Appl. Phys., **100**, 9, (2006), 093706, 8 p.
- ♦ [Intro-12] [IV-89] F. Colombel, X. Castel, M. Himdi, G. Legeay, S. Vigneron and E. Motta Cruz, *Ultrathin metal layer, ITO film and ITO/Cu/ITO multilayer towards transparent antenna*, IET Sci. Meas. Technol., **3**, 3, (2009), pp. 229-234.

### 2.3.3 Caractérisations optiques

- ♦ [II-4] J.S. Toll, *Causality and the dispersion relation : logical foundation*, Phys. Rev., **104**, 6, (1956), pp.1760-1770.
- ♦ [II-5] J.C. Canit, M. Billardon et J. Bardoz, *Vérification expérimentale des relations de Kramers-Kronig entre indice de refraction et d'extinction*, Journal de Physique, **32**, 8-9, (1971), pp. 691-697.
- ♦ [V-64] Y. Ohhata, F. Shinoki and S. Yoshida, *Optical properties of r.f. reactive sputtered tin-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films*, Thin Solid Films, **59**, 2, (1979), pp. 255-261.
- ♦ [II-15] R. Swanepoel, *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*, J. Phys. E, Sci. Instrum., **16**, (1983), pp. 1214-1222.
- ♦ [II-6] A.R. Forouhi and I. Bloomer, *Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics*, Phys. Rev. B, **34**, 10, (1986), pp. 7018-7026.
- ♦ [II-7] A.R. Forouhi and I. Bloomer, *Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics*, Phys. Rev. B **38**, 3, (1988), pp. 1865-1874.
- ♦ A.R. Forouhi and I. Bloomer, *Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics*, Physical Review B, **38**, 3, (1988), pp. 1868-1874.
- ♦ [I-17] [II-29] [III-17] J.R. Bellingham, W.A. Phillips and C.J. Adkins, *Electrical and optical properties of amorphous indium oxide*, J. Phys.: Condens. Matter, **2**, 28, (1990), pp. 6207-6221.
- ♦ A.R. Forouhi and I. Bloomer, *Method and apparatus of determining optical constants of amorphous semiconductors and dielectrics*, Brevet USA4905170, 27/02, (1990).
- ♦ [II-8] A.R. Forouhi and I. Bloomer, *Calculation of optical constants  $n$  and  $k$ , in the interband region*, in : *Handbook of optical constants of solids II*, Academic Press (1991), ch. 7.
- ♦ A.R. Forouhi and I. Bloomer, *Simultaneous determination of thickness and optical constants of thin films*, Proceedings of SPIE, **2439**, (1995), pp. 126-136.
- ♦ [II-9] G.E. Jellison Jr and F.A. Modine, *Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region*, Appl. Phys. Lett., **69**, 3, (1996), pp. 371-373 et p. 2137.
- ♦ A.R. Forouhi, G.G. Li and I. Bloomer, *Optical characterisation of ITO films used in flat panel displays*, Proceedings of SPIE, **2725**, Metrology, Inspection, and Process control for Microlithography X, (1996), pp. 471-477.
- ♦ T. Gerfin and M. Grätzel, *Optical properties of tin-doped oxide determined by spectroscopic ellipsometry*, J. Appl. Phys., **79**, 3, (1996), pp. 1722-1729.
- ♦ E. Ibok, S. Garg, G.G. Li, A.R. Forouhi, I. Bloomer, J.W. Ager III, *Optical characterisation of amorphous and polycrystalline silicon films*, Proceedings of SPIE, **2877**, (1996), pp. 26-35.
- ♦ G.G. Li, A.R. Forouhi, I. Bloomer, A. Auberton-Hervé and A. Wittkower, *Optical characterisation of silicon-on-insulator*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **446**, (1997), pp. 199-205.
- ♦ R.A. Synowicki, *Spectroscopic ellipsometry characterisation of indium tin oxide film microstructure and optical constants*, Thin Solid Films, **313-314**, (1998), pp. 394-397.

- ♦ [II-18] [V-58] D. Bloom, G.G. Li, K. Zhang, A.R. Forouhi and I. Bloomer, *Rapid and accurate determination of transparency, conductivity, etchability, patternability, and manufacturability of ITO films*, Proceedings of SPIE, **3275**, San Jose Calif., 29-30 January, (1998), pp. 152-162.
- ♦ K. Zhang, A.R. Forouhi and D.V. Likhachev, *Accurate and rapid determination of thickness,  $n$  and  $k$  spectra, and resistivity of indium-tin-oxide films*, Proc. Soc. Vac. Coaters, 42<sup>nd</sup> Annual Tech. Conf., (1999), pp. 255-260.
- ♦ K. Zhang, A.R. Forouhi, I. Bloomer, *Accurate and rapid determination of thickness,  $n$  and  $k$  spectra, and resistivity of indium-tin-oxide films*, Journal of Vacuum Science & Technology, A : Vacuum, Surfaces and Films, **17**, 4, PT.2, (1999), pp. 1843-1847.
- ♦ [II-22] [III-24] T.J. Coutts, D.L. Young, and Xiaonan Li, *Characterisation of transparent conducting oxides*, Mater. Res. Soc. Bulletin, **8**, (2000), pp. 58-65.
- ♦ W. Wang, J. Xu, X. Liu, Y. Jiang, G. Wang and X. Lu, *Second harmonic generation investigation of indium tin oxide thin films*, Thin Solid Films, **365**, 1, (2000), pp. 116-118.
- ♦ [II-20] J. Bartella, J. Schroeder and K. Witting, *Characterisation of ITO and  $TiO_xN_y$  films by spectroscopic ellipsometry, spectrophotometry and XPS*, Appl. Surf. Sci., **179**, 1-4, (2001), pp. 181-90.
- ♦ B. Vengalis, R. Butkute, V. Lissauskas and A. Kindurys, *Optical properties of epitaxial Sn-doped indium oxide films*, Proceedings of SPIE, **4318**, Smart Optical Inorganic Structures and Devices, (2001), pp. 284-289.
- ♦ [II-17] D. Mergel and Z. Qiao, *Dielectric modelling of optical spectra of thin  $In_2O_3:Sn$  films*, J. Phys. D: Appl. Phys., **35**, 8, (2002), pp. 794-801.
- ♦ [II-52] M. Losurdo, M. Giangregorio, P. Capezzuto, G. Bruno, R. De Rosa, F. Roca, C. Summonte, J. Pla and R. Rizzoli, *Parametrisation of optical properties of indium-tin-oxide thin films by spectroscopic ellipsometry: substrate interfacial reactivity*, Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces and films, **20**, 1, (2002), pp. 37-42.
- ♦ [II-40] Hai-Ning Cui, V. Teixeira and A. Monteiro, *Microstructure study of indium tin oxide thin films by optical methods*, Vacuum, **67**, 3-4, (2002), pp. 589-594.
- ♦ I. Zudans, C.J. Seliskar and W.R. Heineman, *In situ measurements of sensor film dynamics by spectroscopic ellipsometry. Demonstration of back-side measurements and the etching of indium tin oxide*, Thin Solid Films, **426**, 1-2, (2003), pp. 238-245.
- ♦ [V-47] Y.S. Jung, *A spectroscopic ellipsometry study on the variation of the optical constants of tin-doped indium oxide thin film during crystallization*, Solid State Communications, **129**, (2004), pp. 491-495.
- ♦ [II-13] Notice technique Schott : TIE-35, *Transmittance of optical glass*, (October 2005).
- ♦ [II-41] S. Boycheva, A. Krasilnikova Sytchkova and A. Piegari, *Optical and electrical characterisation of r.f. sputtered ITO films developed as art protection coatings*, Thin Solid Films, **515**, 24, (2007), pp. 8474-8478.

### 2.3.4 Microscopie électronique

- ♦ T. Nakao, T. Nakada, Y. Nakayama, K. Miyatani, Y. Kimura, Y. Saito and C. Kaito, *Characterisation of indium tin oxide film and practical ITO film by electron microscopy*, Thin Solid Films, **370**, 1-2, (2000), pp. 155-162.

### 2.3.5 Caractérisations par rayons X, DRX, XPS

- ♦ [I-10] [II-33] [IV-10] [VI-28] J.C.C. Fan and J. B. Goodenough, *X-ray photoemission studies of Sn-doped indium oxide films*, J. Appl. Phys., **48**, 8, (1977), pp. 3524-3531.
- ♦ [II-36] T. Ishida, H. Kobayashi and Y. Nakato, *Structures and properties of electron-beam evaporated indium tin oxide films as studied by x-ray photoelectron spectroscopy and work function measurements*, J. Appl. Phys., **73**, 9, (1993), pp. 4344-4351.
- ♦ [V-22] [AIII-9] D.G. Neerincx and T.J. Vink, *Depth profiling of thin ITO films by grazing incidence X-ray diffraction*, Thin Solid Films, **278**, 1-2, (1996), pp. 12-17.
- ♦ [V-20] P.S. Prevey, *Current applications of X-ray diffraction residual stress measurement*, in : *Developments in materials characterisation technologies*, G. Van der Voort & J. Friel, ASM International, Materials Park, OH, (1996), pp. 103-110.
- ♦ [I-61] H. Wulff, M. Quaas and H. Steffen, *Investigation of plasma-deposited ITO films by GIXR and GIXRD*, Thin Solid Films, **355-356**, (1999), pp. 395-400.
- ♦ [VI-36] V. Christou, M. Etchells, O. Renault, P.J. Dobson, O.V. Salata, G. Beamson and R.G. Egddell, *High resolution x-ray photoemission study of plasma oxidation of indium-tin-oxide thin film surfaces*, J. Appl. Phys., **88**, 9, (2000), pp. 5180-5187.
- ♦ M. Chen, Z. Pei, X. Bai, R. Huang and L. Wen, *XPS and AES studies of ITO films*, Cailiao Yanjiu Xuebao, Chinese Journal of Materials Research, **14**, 2, (2000), pp. 173-178, (article en chinois).

- ♦ K. Ellmer, R. Mientus and H. Rossner, *In situ investigation by energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD) of the growth of magnetron sputtered ITO films*, Surface and Coatings Technology, **142-144**, (2001), pp. 1094-1099.
- ♦ [II-62] [V-14] [VI-10] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, fiche n° 00-06-0416 :  $\text{In}_2\text{O}_3$ , (International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania).
- ♦ [II-63] [V-15] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, fiche n° 01-089-4596 : ITO à 6 % at. Sn (International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania), d'après : N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, J. Jové and T. Roisnel, *Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$* , J. Solid State Chem., **135**, (1998), pp. 140-148.

## 2.4 Microstructure et propriétés des couches d'ITO

### 2.4.1 Structure cristalline, cristallinité

- ♦ [I-2] [AIII-3] M. Marezio, *Refinement of the crystal structure of  $\text{In}_2\text{O}_3$  at two wavelengths*, Acta Cryst., **20**, (1966), pp. 723-728.
- ♦ [V-29] M. Kamei, Y. Shigesato and S. Takaki, *Origin of characteristic grain-subgrain structure of tin-doped indium oxide films*, Thin Solid Films, **259**, 1, (1995), pp. 38-45.
- ♦ [I-67] [V-33] T.J. Vink, W. Walrave, J.L.C. Daams, P.C. Baarslag and J.E.A.M. van den Meerakker, *On the homogeneity of sputter-deposited ITO films, Part I Stress and microstructure*, Thin Solid Films, **266**, 2, (1995), pp. 145-151.
- ♦ [V-35] H. Morikawa, H. Sumi and M. Kohyama, *Crystal growth of ITO films prepared by DC magnetron sputtering on C film*, Thin Solid Films, **281-282**, 1-2, (1996), pp. 202-205.
- ♦ X.W. Sun, H.C. Huang and H.S. Kwok, *On the initial growth of indium tin oxide on glass*, Appl. Phys. Lett., **68**, 19, (1996), pp. 2663-2665.
- ♦ [V-25] P. Thilakan and J. Kumar, *Studies on the preferred orientation changes and its influenced properties on ITO thin films*, Vacuum, **48**, 5, (1997), pp. 463-466.
- ♦ [I-56] C. Ow-Yang, D. Spinner, Y. Shigesato and D.C. Paine, *A time-resolved reflectivity study of the amorphous-to-crystalline transformation kinetics in dc-magnetron sputtered indium tin oxide*, J. Appl. Phys. **83**, 1, (1998), pp. 145-154.
- ♦ [I-3] [V-42] N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, J. Jové and T. Roisnel, *Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$* , Journal of Solid State Chemistry, **135**, 1, (1998), pp. 140-148.
- ♦ C.W. Ow-Yang and D.C. Paine, *Microstructural evolution during crystallisation in indium tin oxide thin films*, Euromat (1999) (FEMS) Munich, ed.: Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim Germany.
- ♦ [V-5] H. Wulff, M. Quaas, H. Steffen and R. Hippler, *In situ studies of diffusion and crystal growth in plasma deposited thin ITO films*, Thin Solid Films, **377-378**, 1, (2000), pp. 418-424.
- ♦ [I-59] P. Thilakan, C. Minarini, S. Loreti and E. Terzini, *Investigations on the crystallisation properties of RF magnetron sputtered indium tin oxide films*, Thin Solid Films, **388**, 1-2, (2001), pp. 34-40.
- ♦ H.Y. Yeom, C. Lanier, E. Chason and D.C. Paine, *Stress and microstructure evolution during the deposition and crystallisation of DC magnetron deposited amorphous ITO*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **666**, Transport and microstructural phenomena in oxide electronics, conf. F2.5, (2001), 5 p.
- ♦ [V-4] M. Quaas, H. Steffen, R. Hippler and H. Wulff, *Influence of microstructure on oxygen diffusion in plasma-deposited In/Sn films*, Thin Solid Films, **420-421**, (2002), pp. 306-311.
- ♦ [V-26] Z. Qiao, R. Latz and D. Mergel, *Thickness dependence of  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$  film growth*, Thin Solid Films, **466**, 1-2, (2004), pp. 250-258.

### 2.4.2 Propriétés optiques

- ♦ G. Frank, E. Kauer and H. Köstlin, *Transparent heat-reflecting coatings based on highly doped semiconductors*, Thin Solid Films, **77**, 1-3, (1981), pp. 107-118.
- ♦ [II-58] A. Porch, D.V. Morgan, R.M. Perks, M.O. Jones and P.P. Edwards, *Electromagnetic absorption in transparent conducting films*, J. Appl. Phys., **95**, 9, (2004), pp. 4734-4737.

### 2.4.3 Propriétés électriques

- ♦ [V-43] G. Frank and H. Köstlin, *Electrical properties and defect model of tin-doped indium oxide layers*, Appl. Phys. A, **27**, 4, (1982), pp. 197-206.
- ♦ [V-46] M. Higuchi, S. Uekusa, R. Nakano and K. Yokogawa, *Micrograin structure influence on electrical characteristics of sputtered indium tin oxide films*, J. Appl. Phys., **74**, 11, (1993), pp. 6710-6713.
- ♦ [V-3] Y. Shigesato and D.C. Paine, *Study of the effect of Sn doping on the electronic transport properties of thin film indium oxide*, Appl. Phys. Lett., **62**, 11, (1993), pp. 1268-1272.
- ♦ [V-45] Y. Shigesato and D.C. Paine, *A microstructural study of low resistivity tin-doped indium oxide prepared by d.c. magnetron sputtering*, Thin Solid Films, **238**, 1, (1994), pp. 44-50.
- ♦ [V-40] D.R. Cairns, R.P. Witte II, D.K. Sparacin, S.M. Sachsman, D.C. Paine, G.P. Crawford and R.R. Newton, *Strain-dependent electrical resistance of tin-doped indium oxide on polymer substrates*, Appl. Phys. Lett., **76**, 11, (2000), pp. 1425-1427.
- ♦ J.I. Lee and S.K. Choi, *Relationship between film density and electrical properties on DC magnetron reactive sputtered Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films*, Han'guk Seramik Hakhoechi, **37**, 7, (2000), pp. 686-692.
- ♦ Naoto Kikuchi, Eiji Kusano, Hidehito Nanto, Akira Kinbara and Hideo Hosono, *Phonon scattering in electron transport phenomena of ITO films*, Vacuum, **59**, 2-3, (2000), pp. 492-499.
- ♦ [IV-59] [V-19] [AIII-6] S.K. Choi and J.I. Lee, *Effect of film density on electrical properties of indium tin oxide films deposited by dc magnetron reactive sputtering*, J. Vac. Sci. Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, **19**, 5, (2001), pp. 2043-2047.
- ♦ M. Kamei, H. Enomoto and I. Yasui, *Origin of the crystalline orientation dependence of the electrical properties in tin-doped indium oxide films*, Thin Solid Films, **392**, 2, (2001), pp. 265-268.
- ♦ N. Kikuchi, E. Kusano, E. Kishio, A. Kinbar and H. Nanto, *Effects of excess oxygen introduced during sputter deposition on carrier mobility in as-deposited and postannealed indium-tin-oxide films*, J. Vac. Sci. Technology A, **19**, 4, (2001), pp. 1636-1641.
- ♦ G. Franz, B. Lange, and S. Sotier, *Characterisation of sputtered indium tin oxide layers as transparent contact material*, J. Vac. Sci. Technology A, **19**, 5, (2001), p. 2514.

### 2.4.4 Bande interdite, structure de bande

- ♦ [V-61] I. Hamberg, C.G. Granqvist, K.-F. Berggren, B.E. Sernelius and L. Engström, *Band-gap widening in heavily Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$* , Phys. Rev. B, **30**, 6, (1984), pp. 3240-3249.
- ♦ D.L. Young, T.J. Coutts, X. Li, J. Keane, V.I. Kaydanov and A.S. Gilmore, *Density-of-states effective mass and scattering parameters measurements on transparent conducting oxides using second-order transport phenomena*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **623**, Materials Science of Novel Oxide-Based Electronics, (2000).

### 2.4.5 Opacification

- ♦ [VI-35] Y. Shigesato, S. Takaki and T. Haranou, *Crystallinity and electrical properties of tin-doped indium oxide films deposited by DC magnetron sputtering*, Applied Surface Science, **48-49**, (1991), pp. 269-275.
- ♦ H. Kobayashi, T. Ishida, K. Nakamura, Y. Nakato and H. Tsubomura, *Properties of indium tin oxide films prepared by the electron beam evaporation method in relation to characteristics of indium tin oxide / silicon oxide / silicon junction solar cells*, J. Appl. Phys., **72**, 11, (1992), pp. 5288-5293.

### 2.4.6 Propriétés thermiques

- ♦ [AIII-12] E.H.P. Cordfunke and E.F. Westrum, *The heat capacity and derived thermophysical properties of  $\text{In}_2\text{O}_3$  from 0 to 1000 K*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **53**, 3, (1992), pp. 361-365.
- ♦ [AIII-14] T. Yagi, K. Tamano, Y. Sato, N. Taketoshi, T. Baba and Y. Shigesato, *Analysis on thermal properties of tin doped indium oxide films by picosecond thermoreflectance measurement*, J. Vac. Sci. Tech. A, **23**, 4, (2005), pp. 1180-1186.
- ♦ [AIII-13] T. Ashida, A. Miyamura, N. Oka, Y. Sato, T. Yagi, N. Taketoshi, T. Baba and Y. Shigesato, *Thermal transport properties of polycrystalline tin-doped indium oxide films*, J. Appl. Phys., **105**, 7, (2009), 073709, 4p.



## 2.5 Renforcement de la conductivité électrique par des métaux

- ♦ E. Baba Ali, G. Sorensen, J. Ouerfelli, J. C. Bernède and H. El Maliki, *Optimisation of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent conductive films by Ge ion implantation*, Applied Surface Science, **152**, 1-2, (1999), pp. 1-9.
- ♦ K.H. Choi, J.Y. Kim, Y.S. Lee and H.J. Kim, *ITO/Ag/ITO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode*, Thin Solid Films, **341**, 1-2, (1999), pp. 152-155.
- ♦ T. Suzuki, M. Suzuki, Y. Sawada and J.-I. Matsushita, *DSC of silver-added indium-tin-oxide (ITO) transparent conductive materials*, Thermochemica Acta, **352-353**, (2000), pp. 87-90.
- ♦ A. Klöppel, W. Kriegseis, B.K. Meyer, A. Scharmann, C. Daube, J. Stollenwerk and J. Trube, *Dependence of the electrical and optical behaviour of ITO-silver-ITO multilayers on the silver properties*, Thin Solid Films, **365**, 1, (2000), pp. 139-146.
- ♦ D. Gong, Y. Fan and Z. Jiang, *Metal indium-stannic oxide compound transparent electricity conductive film and preparation process thereof*, Brevet CN1257135, 21/06, (2000) (brevet en chinois).
- ♦ Matsuzaki Ryuzo, Nakamura Kazumasa, Shinoda Hideyuki, Uchiumi Kentaro, Nagasaki Yuichi and Takahata Tsutomu, *Metal oxide sintered compact and its use*, Brevet JP2000169219, 20/06, (2000), (Tosoh Corp)
- ♦ Yasui Itaru, Kamei Masayuki and Shin Naoko, *Manufacture of transparent electrically conductive thin film*, Brevet JP2000273618, 03/10, (2000) (brevet en japonais).
- ♦ A. Hultåker, J. Lu, E. Olsson, G.A. Niklasson and C.-G. Granqvist, *Transparent Conductive tin doped indium oxide thin films with silver additive*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **666**, pp. F1.9/1-F1.9/6, (2001).
- ♦ A. Hultåker, K. Järrendahl, J. Lu, C.-G. Granqvist and G.A. Niklasson, *Electrical and optical properties of sputter deposited tin doped indium oxide thin films with silver additive*, Thin Solid Films, **392**, 2, (2001), pp. 305-310.
- ♦ A. Klöppel, B. Meyer and J. Trube, *Influence of substrate temperature and sputtering atmosphere on electrical and optical properties of double silver layer systems*, Thin Solid Films, **392**, 2, (2001), pp. 311-314.
- ♦ M. Fahland, P. Karlsson and C. Charton, *Low resistivity transparent electrodes for display on polymer substrates*, Thin Solid Films, **392**, 2, (2001), pp. 334-337.
- ♦ Teraoka Hideki, Nagasaki Yuichi and Kurosawa Satoshi, *Manufacture of Mg-containing ITO sputtering target and Mg-containing ITO evaporation material*, Brevet JP2001098359, 10/04, (2001), (Tosoh Corp).
- ♦ Y.S. Jung, Y.W. Choi, H.Ch. Lee and D.W. Lee, *Effects of thermal treatment on the electrical and optical properties of silver-based indium tin oxide / metal / indium tin oxide structures*, Thin Solid Films, **440**, 1-2, (2003), pp. 278-284.
- ♦ [Intro-13] X. Castel, G. Legeay et J. Pinel, *Matériau multicouche transparent et conducteur et procédé de fabrication associé pour des applications dans les domaines des hyperfréquences et de l'optique*, brevet international WO 2009/000747 (2008).
- ♦ [Intro-22] J. Hautcoeur, F. Colombel, X. Castel, M. Himdi and E. Motta Cruz, *Optically transparent monopole antenna with high radiation efficiency manufactured with a silver grid layer (AgGL)*, Electronics Letters, **45**, (2009), pp. 1014-1016.
- ♦ [Intro-12] F. Colombel, X. Castel, M. Himdi, G. Legeay, S. Vigneron and E. Motta Cruz, *Ultrathin metal layer, ITO film and ITO/Cu/ITO multilayer towards transparent antenna*, IET Science, Measurement & Technology, **3**, (2009), pp. 229-234.

## 2.6 Propriétés de surface, capteurs en ITO

- ♦ [VI-23] M.G. Mason, L.S. Hung, C.W. Tang, S.T. Lee, K.W. Wong and M. Wang, *Characterisation of treated indium-tin-oxide surfaces in electroluminescent devices*, J. Appl. Phys., **86**, 3, (1999), pp. 1688-1692.
- ♦ F. Nüesch, L.J. Rothberg, E.W. Forsythe, Q.T. Le and Y. Gao, *A photoelectron spectroscopy study on the indium tin oxide treatment by acids and bases*, Appl. Phys. Lett., **74**, 6, (1999), pp. 880-882.
- ♦ [VI-29] F. Nüesch, E.W. Forsythe, Q.T. Le, Y. Gao and L.J. Rothberg, *Importance of indium tin oxide surface acidity/basicity for charge injection into organic materials based light emitting diodes*, J. Appl. Phys., **87**, 11, (2000), pp. 7973-7980.
- ♦ [VI-39] K.L. Purvis, G. Lu, J. Schwartz and S.L. Bernasek, *Surface characterisation and modification of indium tin oxide in ultrahigh vacuum*, J. Am. Chem. Soc., **122**, 8, (2000), pp. 1808-1809.
- ♦ [VI-41] J. Schwartz, E.S. Galwalt, G. Lu, D.J. Milliron, K.L. Purvis, S.J. Woodson, S.L. Bernasek, A.B. Bocarly and S.K. VanderKam, *Organometallic at the interface with materials science*, Polyhedron, **19**, (2000), pp. 505-507.
- ♦ [VI-34] N.R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kippelen, B. Domercq and S. Yoo, *Interface modification of ITO thin films : organic photovoltaic cells*, Thin Solid Films, **445**, 2, (2003), pp. 342-352.

- ♦ [VI-30] M. Brumbach, P.A. Veneman, F.S. Marrikar, Th. Schulmeyer, A. Simmonds, W. Xia, P. Lee and N.R. Armstrong, *Surface composition and electrical and electrochemical properties of freshly deposited and acid-etched indium tin oxide electrodes*, Langmuir, **23**, 22, (2007), pp. 11089–11099.
- ♦ [III-13] [IV-69] G. Legeay, X. Castel, R. Benzerga et J. Pinel, *Excimer laser beam / ITO thin films interaction : from laser processing to surface reaction*, Phys. Stat. Sol. C, **5**, 10, (2008), pp. 3248-3254.
- ♦ [VI-46] S. Szunerits, X. Castel and R. Boukherroub, *Preparation of electrochemical and surface plasmon resonance active interfaces : deposition of indium tin oxide on silver thin films*, J. Phys. Chem. C, **112**, 29, (2008), pp. 10883-10888.
- ♦ [VI-47] V.G. Praig, G. Piret, M. Manesse, X. Castel, R. Boukherroub and S. Szunerits, *Seed-mediated electrochemical growth of gold nanostructures on indium tin oxide thin films*, Electrochimica Acta, **53**, (2008), pp. 7838-7844.
- ♦ [VI-51] K.R. Reyes-Gil, Y. Sun, E. Reyes-Garcia and D. Raftery, *Characterisation of photoactive centers in N-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> visible photocatalyst for water oxidation*, J. Phys. Chem. C, **113**, 28, (2009), pp. 12558-12570.
- ♦ [VI-48] J. Niedziółka-Jönsson, F. Barka, X. Castel, M. Pisarek, N. Bezzi, R. Boukherroub and S. Szunerits, *Development of new localized surface plasmon resonance interfaces based on gold nanostructures sandwiched between tin-doped indium oxide films*, Langmuir, **26**, 6, (2010), pp. 4266–4273.
- ♦ [I-4] [VI-52] H. Sun, W. Fan, Y. Li, X. Cheng, P. Li and X. Zhao, *Origin of the visible photocatalytic activity of N-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : a quantum mechanical study*, J. Phys. Chem. C, **114**, 7, (2010), pp. 3028-3036.

### 2.6.1 Capteurs de gaz

- ♦ [VI-26] E. Gagaoudakis, M. Bender, E. Douloufakis, N. Katsarakis, E. Natsakou, V. Cimalla and G. Kiriakidis, *The influence of deposition parameters on room temperature ozone sensing properties of InO<sub>x</sub> films*, Sensors and Actuators B, **80**, (2001), pp. 155-161.
- ♦ [VI-15] V.S. Vaishnav, P.D. Patel, N.G. Patel, *Preparation and characterisation of indium tin oxide thin films for their application as gas sensors*, Thin Solid Films, **487**, 1-2, (2005), pp. 277-282.
- ♦ [VI-16] V.S. Vaishnav, P.D. Patel, N.G. Patel, *Indium tin oxide thin films gas sensors for detection of ethanol vapours*, Thin Solid Films, **490**, 1, (2005), pp. 94-100.
- ♦ [VI-17] A. Forleo, L. Francioso, M. Epifani, S. Capone, A.M. Taurino and P. Siliciano, *NO<sub>2</sub>-gas-sensing properties of mixed In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> thin films*, Thin Solid Films, **490**, 1, (2005), pp. 68-73.
- ♦ [VI-18] G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, G. Rizzo, N. Pinna, N. Niederberger and J. Ba, *A study on the microstructure and gas sensing properties of ITO nanocrystals*, Thin Solid Films, **515**, 24, (2007), pp. 8637-8640.

### 2.6.2 Greffage moléculaire

- ♦ [VI-40] G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, A. Berlin and G. Pagani, *Adsorption of ferrocene compounds on indium-tin-oxide electrodes. Enhancement of adsorption by decomposition of ferrocenium molecules by oxygen*, Langmuir, **14**, 7, (1998), pp. 1728–1733.
- ♦ [VI-42] A.R. Span, E.L. Bruner, S.L. Bernasek and J. Schwartz, *Surface modification of indium tin oxide by phenoxytin complexes*, Langmuir, **17**, 3, (2001), pp. 948–952
- ♦ [VI-21] C. Donley, D. Dunphy, D. Paine, C. Carter, K. Nebesny, P. Lee, D. Alloway, and N.R. Armstrong, *Characterisation of indium-tin oxide interfaces using X-ray photoelectron spectroscopy and redox processes of chemisorbed probe molecule: effect of surface pretreatment conditions*, Langmuir, **18**, 2, (2002), pp. 450-457.
- ♦ [VI-45] H. Imahori, M. Kimura, K. Hosomizu, T. Sato, T.K. Ahn, S.K. Kim, D. Kim, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Araki, O. Ito and S. Fukuzumi, *Vectorial electron relay at ITO electrodes modified with self-assembled monolayers of ferrocene-porphyrin-fullerene triads and porphyrin-fullerene dyads for molecular photovoltaic devices*, Chem. Eur. J., **10**, (2004), pp. 5111-5122.
- ♦ [VI-37] C. Carter, M. Brumbach, C. Donley, R.D. Hreha, S.R. Marder, B. Domercq, S. Yoo, B. Kippelen and N.R. Armstrong, *Small molecule chemisorption on indium-tin oxide surfaces : enhancing probe molecule electron-transfer rates and performance of organic light-emitting diodes*, J. Phys. Chem. B, **110**, 50, (2006), pp. 25191-25202.
- ♦ [VI-43] N. Karsi, Ph. Lang, M. Chehimi, M. Delamar and G. Horowitz, *Modification of indium tin oxide films by alkanethiol and fatty acid self-assembled monolayers : a comparative study*, Langmuir, **22**, 7, (2006), pp. 3118–3124.
- ♦ [VI-44] F.S. Marrikar, M. Brumbach, D.H. Evans, A. Lebron-Paler, J.E. Pemberton, R.J. Wysocki and N.R. Armstrong, *Modification of indium-tin oxide electrodes with thiophene copolymer thin films : optimizing electron transfer to solution probe molecules*, Langmuir, **23**, 3, (2007), pp. 1530–1542.



## 2.7 Gravures de l'ITO

### 2.7.1 Photolithographie, lift-off

- ♦ M. Inoue, T. Matsuoka, Y. Fujita and A. Abe, *Patterning characteristics of ITO thin films*, Jpn. J. Appl. Phys., **28**, 2, part 1, (1989), pp. 274-278.
- ♦ Wada Shunji, Kiyota Shiyogo and Katou Yukihiro, *Substrate with transparent conductive film and its manufacturing method*, Brevet JP2001307567, 02/11, (2001).
- ♦ T.L. Breen, P.M. Fryer, R.W. Nunes and M.E. Rothwell, *Patterning indium tin oxide and indium zinc oxide using microcontact printing and wet etching*, Langmuir, **18**, 1, (2002), pp. 194-197.
- ♦ [VI-33] W.J. Dauksher, K.J. Nordquist, D.P. Mancini, D.J. Resnick, J.H. Baker, A.E. Hooper, A.A. Talin, T.C. Bailey, A.M. Lemonds, S.V. Sreenivasan, J.G. Ekerdt and C.G. Wilson, *Characterisation of and imprint results using indium tin oxide-based step and flash imprint lithography templates*, J. Vac. Sci. Technol. B, **20**, 6, (2002), pp. 2857-2861.

### 2.7.2 Gravure humide et solutions de gravure

- ♦ H. Cole, *Selective etching of metal oxides of tin or indium*, Brevet US3837944, 24/09, (1974).
- ♦ G. Bradshaw and A. J. Hughes, *Etching methods for indium oxide/tin oxide films*, Thin Solid Films, **33**, 2, (1976), pp. L5-L8.
- ♦ T. Ratcheva and M. Nanova, *Etching of  $In_2O_3:Sn$  and  $In_2O_3:Te$  thin films in dilute HCl and  $H_3PO_4$* , Thin Solid Films, **141**, 2, (1986), pp. L87-L89.
- ♦ J.E.A.M. van den Meerakker and W. R. ter Veen, *Reductive corrosion of ITO in contact with Al in alkaline solutions*, J. Electrochem. Soc., **139**, 2, (1992), p. 385.
- ♦ M. Scholten and J. E. A. M. van den Meerakker, *On the mechanism of ITO etching : the specificity of halogen acids*, J. Electrochem. Soc., **140**, 2, (1993), p. 471.
- ♦ M. Scholten and J. E. A. M. van den Meerakker, *Method of manufacturing an electrically conductive pattern of tin-doped indium oxide (ITO) on a substrate*, Brevet EP0560442, 15/09, (1993).
- ♦ T. Enomoto, M. Shimamune and K. Danjo, *Etchant for production of electrode plate structure for liquid crystal display device*, Brevets US5340491 et US5296096, 22/03, (1994).
- ♦ XXX, *Gravure de l'ITO*, note du CNET Lannion LAB-FCI-PIH, 08/12, (1994).
- ♦ [III-2] [IV-84] J.E.A.M. van den Meerakker, P.C. Baarslag and M. Scholten, *On the mechanism of ITO etching in halogen acids: the influence of oxidizing agents*, J. Electrochem. Soc., **142**, 7, (1995), pp. 2321-2325.
- ♦ [IV-86] J.E.A.M. van den Meerakker, P.C. Baarslag, W. Walrave, T.J. Vink and J.L.C. Daams, *On the homogeneity of sputter-deposited ITO films, Part II etching behaviour*, Thin Solid Films, **266**, 2, (1995), pp. 152-156.
- ♦ Je-H. Lan, J. Kanicki, A. Catalano, J. Keane, W. den Boer and T. Gu, *Patterning of transparent conducting oxide thin films by wet etching for  $a-Si:H$  TFT-LCDs*, Journal of Electronic Materials, **25**, 12, (1996), pp. 1806-1817.
- ♦ M. Ghezzi, *Method of etching indium tin oxide*, Brevet US3979240, 07/09, (1996).
- ♦ S.A. Bashar, *Study of indium tin oxide (ITO) for novel optoelectronic devices*, Ph.D. thesis, King's College, Univ. of London, dept. of electronic engineering, (1998), Chapter 5, Section 2, <http://www.betelco.com/sb/phd/ch5/c52.html>
- ♦ [IV-83] G. Legeay, *Gravure de l'ITO*, revue de bibliographie non publiée 06, (2000).
- ♦ C.C. Tsai, F.-Y. Chang, H.-Y. Lin and T.-C. Wu, *Electrochemical Polishing of Indium Tin Oxide Film*, American Society for Precision Engineering, Annual Meeting, Polishing, Lapping and ECM, Poster n° 6, (2000).
- ♦ Lee Ki Won, *ITO etching composition*, brevet WO0011107, 02/03, (2000).
- ♦ Roh Byung Tae and Ahn You Shin, *Etchant for patterning indium tin oxide and method of fabricating liquid crystal display device using the same*, Brevet US2002164888, 07/11, (2002).
- ♦ XXX, *ITO patterning procedure*, Centre for display research, Univ. Sci. Technol. de Hong Kong, [http://www.cdr.ust.hk/facilities/fabri\\_proc/manual/ito\\_pat.pdf](http://www.cdr.ust.hk/facilities/fabri_proc/manual/ito_pat.pdf).
- ♦ XXX, *Application notes*, Delta Technologies, Ltd, MN 55082-1234 USA, <http://www.delta-technologies.com/downloads/applicationnotes.pdf?C=8>.
- ♦ XXX, *Lab manual*, UC Berkeley Marvell NanoLab, <http://microlab.berkeley.edu/labmanual/chap1/etchants.pdf>

### 2.7.3 Gravure sèche

- ♦ Z. Calahorra, E. Minami, M. Whiter and S. Muller, *Reactive ion etching of indium-tin-oxide films*, J. Electrochem. Soc., **136**, 6, (1989), pp. 1839-1840.
- ♦ M. Mohri, H. Kakinuma, M. Sakamoto and H. Sawai, *Plasma etching of ITO thin films using a CH<sub>4</sub> / H<sub>2</sub> gas mixture*, Jpn. J. Appl. Phys., **29**, 10, (1990), pp. L1932-L1935.
- ♦ [IV-79] I. Adesida, D.G. Ballegeer, J.W. Seo, A. Ketterson, H. Chang, K.Y. Cheng and T. Gessert, *Etching of indium tin oxide in methane/hydrogen plasmas*, J. Vac. Sci. Technol. B, **9**, 6, (1991), pp. 3551-3554.
- ♦ R.J. Saia, R. F. Kwasnick and C. Y. Wei, *Selective reactive ion etching of indium-tin oxide in a hydrocarbon gas mixture*, J. Electrochem. Soc., **138**, 2, (1991), pp. 493 – 496.
- ♦ P.L. Roselle, *Optical emission spectroscopy to determine etch completion of indium tin oxide*, Brevet WO9119325, 12/12, (1991)
- ♦ P.L. Roselle, *Plasma etching indium tin oxide*, Brevets WO9200609, 09/01, (1992) US5171401, 15/12, (1992)
- ♦ P.L. Roselle, *Plasma etching indium tin oxide using a deposited silicon nitride mask*, Brevet US5230771, 27/07, (1993)
- ♦ L.Y. Tsou, *Reactive Ion Etching of Indium Tin Oxide with Hydrogen Bromide*, J. Electrochem. Soc., **140**, 10, (1993), pp. 2965-2969.
- ♦ R.J. Saia, R.F. Kwasnick and Ch.-Y. Wei, *Patterning of indium-tin oxide via selective reactive ion etching*, Brevet US5318664, 07/06, (1994).
- ♦ M. Takabatake, Y. Wakui and N. Konishi, *Indium tin oxide dry etching using HBr gas for thin-film transistor liquid crystal displays*, J. Electrochem. Soc., **142**, 7, (1995), pp. 2470-2473.
- ♦ J. Molloy and P. Maguire, *The reactive ion etching of transparent electrodes for flat panel displays using Ar/Cl<sub>2</sub> plasmas*, J. Electrochem. Soc., **142**, 12, (1995), pp. 4285-4289.
- ♦ A.H. Shih, A. Demos and R.D. Beer, *Transformer coupled plasma etching for FPD manufacturing*, Solid State Technology, **39**, 5, (1996), pp. 71-80.
- ♦ Yue Kuo, *Fundamentals of dry etching of indium tin oxide thin film*, Proc. 54th Japan Domestic Symp. on Sputtering and Plasma Processes, **11**, 5, (1996), pp. 9-26.
- ♦ Y.J. Su, Y.-K. Wong, K.S. Law and H. Goto, *High-rate dry-etch of indium and tin oxides by hydrogen and halogen radicals such as derived from HCl gas*, Brevet US5607602, 04/03, (1997).
- ♦ J.P. Holland and A.T. Demos, *Dry etching of transparent electrodes in a low pressure plasma reactor*, Brevet US5667631, 16/09, (1997).
- ♦ [IV-80] J.W. Lee, B. Pathangey, M.R. Davidson, P.H. Holloway, E.S. Lambert, B. Davydov, T.J. Anderson and S.J. Pearton, *Comparison of plasma chemistries for dry etching thin film electroluminescent display materials*, J. Vac. Sci. Technol. A, **16**, 4, (1998), pp. 2177-2186.
- ♦ J.J. Wang, E.S. Cho, S.J. Lambers, M. Pearton, C-M. östling, J. M. Zetterling, F. Grow, R.J. Ren and J. Shul, *Low bias dry etching of SiC and SiCN in ICP NF<sub>3</sub> discharges*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **512**, Wide-Bandgap Semiconductors for High Power, High Frequency and High Temperature, Warrendale, PA, (1998).
- ♦ J. Perrin, *Dry etching for large area glass substrates in flat panel display manufacturing*, The 4th Asia-Pacific Conference on Plasma Science & Technology, 11th Symposium on Plasma Science for Materials, Plasma Processing II, Sydney, (1998),  
[http://wwwrphysse.anu.edu.au/~rwb112/SP3/APCPST\\_98/Abstracts\\_text/Perrin.html](http://wwwrphysse.anu.edu.au/~rwb112/SP3/APCPST_98/Abstracts_text/Perrin.html) .
- ♦ H.H. Goto, Y.J. Su, Y.-K. Wong and K.S. Law, *Dry-etch of indium and tin oxides with C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I gas*, Brevet US5843277, 01/12, (1998).
- ♦ J. Chen, H. Goto, M.M. Kollrack, K.-An Wang, T.-Ch. Wu and Y.-K. Wong, *Dry etching of Indium and Tin oxides*, Brevet WO9859379, 30/12, (1998).
- ♦ J. Chen, H. Goto, M.M. Kollrack, C. Sorensen, J. White, T.-Ch. Wu and Y.-K. Wong, *Dry etching of thin film layers*, Brevet WO9859380, 30/12, (1998).
- ♦ J. Chen and Y.-K. Wong, *Dry-etching of indium and tin oxides*, Brevet WO9859381, 30/12, (1998).
- ♦ H. Takei, H. Kawamura, Y. Ohta and R. Gardner, *Development of a New HDP Source for LCD Etching Process*, SID Symposium Digest of Technical Papers, **29**, 1, (1998), pp. 1102-1105.
- ♦ [IV-81] D.V. Shenai-Khatkhate, R.L. DiCarlo Jr. and R. A. Ware, *Accurate vapour pressure equation for trimethylindium in OMPVE*, Journal of Crystal Growth, **310**, (2008), pp. 2395-2398.

### 2.7.4 Gravures par laser

- ♦ [IV-73] J.G. Lunney, R.R. O'Neill, and K. Schulmeister, *Excimer laser etching of transparent conducting oxides*, Appl. Phys. Lett., **59**, 6, (1991), pp. 647-649, & **59**, 24, (1991), p. 3191.

- ♦ A. Banovec and M. Kern, *Comparison between chemical and pulsed laser etching of indium tin oxide thin films*, Vacuum, **43**, 5-7, (1992), pp. 737-739.
- ♦ [IV-90] M. Takai, D. Bolmann and K. Habberger, *Maskless patterning of indium tin oxide layer for flat panel displays by diode-pumped Nd:YLF laser irradiation*, Appl. Phys. Lett., **64**, 16, (1994), pp. 2560-2562.
- ♦ Bo Gu and O.N. Kanata, *Laser processing of indium tin oxide (ITO) films in manufacturing flat panel displays*, Publication of Can. Laser Institute of America, **80** (Proceedings of the Laser Materials Processing Conference, ICALEO 95), (1995), pp. 401-403.
- ♦ [II-59] [IV-55] [VI-38] [AIII-4] T. Szörényi, L.D. Laude, I. Bertóti, Z. Kantor and Zs. Geretovszky, *Excimer laser processing of indium-tin-oxide films : an optical investigation*, J. Appl. Phys., **78**, 10, (1995), pp. 6211-6219.
- ♦ [IV-65] T. Szörényi, Z. Kantor and L.D. Laude, *A typical characteristics of KrF excimer laser ablation of indium-tin-oxide films*, Applied Surface Science, **86**, 1-4, (1995), pp. 219-222.
- ♦ [IV-66] S. Mailis, L. Boutsikaris, N.A. Vainos, C. Xirouhaki, G. Vasiliou, N. Garawal, G. Kiriakidis and H. Fritzsche, *Holographic recording in indium-oxide ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) and indium-tin-oxide ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) thin films*, Appl. Phys. Lett., **69**, 17, (1996), pp. 2459-2461.
- ♦ R.O. Hunter Jr and C.A. Farris, *Process for manufacture of flat panel liquid crystal display using direct laser etch*, Brevet US5514618, 07/05, (1996).
- ♦ Proposition type et specifications, *Laser Pattern Generator Model ITOP-48*, (Velocitec Inc./ K-Jet Internat. Inc) revente de matériel LaseRod (société de Rod Waters), (1996), <http://www.kjet.com.tw/pdf/proitop-48.pdf>.
- ♦ [IV-12] C. Momma, S. Nolte, B.N. Chichkov, F.V. Alvensleben and A. Tünnermann, *Precise laser ablation with ultrashort pulses*, Applied surface science, **109-110**, (1997), pp. 15-19.
- ♦ Iwanaga Hideaki, Gytoku Akira, Hara Shintaro and Komatsu Takahiro, *Patterning methods for organic thin-film electro luminescent display elements*, Brevet JP9320760 (A), 12/12, (1997).
- ♦ M.H. Hong, Y.F. Lu, M. Meng and T.S. Low, *Real-time monitoring of ITO laser ablation in LCD patterning*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **526**, Warrendale, PA, (1998).
- ♦ O. Yavas and M. Takai, *High-speed maskless laser patterning of indium tin oxide thin films*, Appl. Phys. Lett., **73**, 18, (1998), pp. 2558-2560.
- ♦ R. Waters and T. Pothoven, *Laser patterning indium tin oxide coatings on flat panel displays* (in: LIA Laser Material Processing Handbook), (1999), <http://www.laserod.com/ITO.shtm>
- ♦ K.C. Lee, M.Y. Ahn and Ch. Lee, *Laser direct etching for a PDP cell using Nd:YAG laser*, Proceedings of SPIE, **3898**, Photonic Systems and Applications in Defense and Manufacturing, (1999), pp. 208-215.
- ♦ Shinohara Wataru and Yamamoto Yasuaki, *Transparent electrode, patterning method for same, and manufacturing method for semiconductor element using same*, Brevet EP1119057, 25/07, (2001), (Sanyo).
- ♦ [IV-13] E.G. Gamaly, A.V. Rode, V.T. Tikhonchuk and B. Luther-Davies, *Electrostatic mechanism of ablation by femtosecond lasers*, Applied Surface Science, **197-198**, (2002), pp. 699-704.
- ♦ [V-66] C.-Y. Peng and I.-C. Hsieh, *Method of patterning an ITO layer*, Brevet US 006448158 B2, 10/09, (2002), (Hannstar Display Corp.).
- ♦ Peng Chih-Yu and Hsieh In-Cha, *Method of patterning an ITO layer*, Brevet US2002016075, (2002).
- ♦ [IV-70] O.A. Ghandour, D. Constantinide and R. Sheets, *Excimer ablation of ITO on flexible substrates for large format display applications*, Proceedings of SPIE, **4637**, Photon processing in microelectronics and photonics, (2002), pp. 90-101.
- ♦ [IV-78] R. Tanaka, T. Takaoka, H. Mizukami, T. Arai and Y. Iwai, *Effects of wavelengths on processing indium tin oxide thin films using diode-pumped Nd:YLF laser*, Proceedings of SPIE, **4830**, Laser Precision Microfabrication, (2003), pp. 36-39.
- ♦ [IV-76] R. Tanaka, T. Takaoka, H. Mizukami, T. Arai and Y. Iwai, *Laser etching of indium tin oxide thin films by ultra-short pulsed laser*, Proceedings of SPIE, **5063**, International symposium on laser precision microfabrication, Munich, (2003), pp. 370-373.
- ♦ Yasuhiro Okamoto, Uno Yoshiyuki and Hirao Yasuyuki, *Micro machining of ITO film by LD-pumped SGH YAG laser*, Proceedings of SPIE, **4830**, Laser Precision Microfabrication, (2003), pp. 40-45.
- ♦ T.W. Kim, *Laser etching method of touch screen transparent electrode*, Brevet JP2003037314, 07/02, (2003).
- ♦ Toshitaka Nakamura, Katayama Shigeru, Urairi Masakatsu, Horiike Mika and Hirao Kazuyuki, *Selective etching treatment method for metallic oxide film, metallic oxide film subjected to selective etching treatment by the same method, optical element and electrical conductive film*, Brevet JP2003171783, 20/06, (2003).
- ♦ [IV-77] K. Kincade, *Lasers etch elegant patterns in flat-panel displays*, Laser Focus World, PennWell Corp., (juillet 2003).
- ♦ [IV-67] [VI-8] S. Pissadakis, L. Reekie, N.M. Zervas and J.S. Wilkinson, *Excimer laser inscribed submicron period relief gratings in InOx films and overlaid waveguides*, J. Appl. Phys., **95**, 4, (2004), pp. 1634-1641.
- ♦ [IV-63] [AIII-8] D.A. Willis, *Thermal mechanism of laser micromachining of indium tin oxide*, Proceedings of SPIE, **5339**, Photon processing in microelectronics and photonics III, (2004), pp. 313-320.



- ♦ [IV-75] J.-F. Li, S.-H. Su, K.-S. Hwang and M. Yokoyama, *Effect of laser-etched indium tin oxide on optoelectrical properties of organic light-emitting diodes*, Applied Surface Science, **253**, 12, (2007), pp. 5415-5418.
- ♦ [IV-87] M. Henry, *Saving money with laser processing*, Photonics Spectra, Laurin Publishing, (mars 2008).
- ♦ [IV-64] D.A. Willis and A.L. Dreier, *Laser micromachining of indium tin oxide films on polymer substrates by laser-induced delamination*, J. Phys. D : Appl. Phys., **42**, (2009), 045306, 8 p.
- ♦ [IV-88] S. Bush, *Lasers cut cost of OLED production*, Electronics Weekly, Reed Business Information Ltd, 23/03, (2009).
- ♦ Ch. Abbott, R. Allot, B. Bann, K. Boehlen, M. Gower, Ph. Rumsby, I. Stassen Boehlen and N. Sykes, *New techniques for laser micromachining MEMS devices*, Exitech Ltd, Oxford, <http://exitech.org/pdfFiles/New%20Techniques%20for%20Laser%20Micromachining%20MEMS%20Devices.pdf>
- ♦ XXX note : <http://www.astraltechnology.com/electrical.html>
- ♦ XXX note d'applications Laserod Inc, <http://www.laserod.com/applications.shtm>.

### **3 Articles sur des sujets connexes**

#### **3.1 Propriétés optiques et électriques des matériaux, fonction diélectrique**

- ♦ [II-28] F. Urbach, *The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids*, Phys. Rev. Lett., **92**, 5, (1953), p. 1324.
- ♦ [V-48] E. Burstein, *Anomalous optical absorption limit in InSb*, Phys. Rev., **93**, (1954), pp. 632-633.
- ♦ [II-27] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*, Phys. Status Solidi B, **15**, 2, (1966), pp. 627-637.
- ♦ [I-18] [II-25] [III-35] Sir N.F. Mott, *Les électrons dans les verres*, La Recherche, **9**, 93, (1978), pp. 846-853.
- ♦ [I-19] [III-36] Sir N.F. Mott, *Electrons in glass*, Nobel lecture, Rev. Mod. Phys., **50**, 2, (1978), pp. 203-208.
- ♦ [I-20] [III-37] P.P. Edwards and M.J. Sienko, *Universality aspects of the metal-nonmetal transition in condensed media*, Phys. Rev. B, **17**, 6, (1978), pp. 2575-2581.
- ♦ [I-22] [II-24] J. Tauc, *Optical properties of amorphous semiconductors and solar cells*, dans : P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 2<sup>ème</sup> ed., (1999), appendix pp. 550-552.
- ♦ [II-14] M.A. Khashan and A.M. El-Naggar, *A new method of finding the optical constants of a solid from the reflectance and transmittance spectrograms of its slab*, Optics Communications, **174**, (2000), pp. 445-453.
- ♦ [I-23] D. Jana and J. Fort, *A simple scaling approach to Mott conductivity*, Physica B, **344**, (2004), pp. 62-65.
- ♦ [II-19] M. Losurdo, *Relationship among surface processing at the nanometer scale, nanostructure and optical properties of thin oxide films*, Thin Solid Films, **455-456**, (2004), pp. 301-312.
- ♦ [II-10] R. Kitamura, L. Pilon and M. Jonasz, *Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature*, Applied Optics **46**, 33, (2007), pp. 8118-8133.
- ♦ [V-63] A. Walsh, J.L.F. Da Silva and S.-H. Wei, *Origins of band-gap renormalisation in degenerately doped semiconductors*, Phys. Rev. B, **78**, 075211, (2008), 5 p.

#### **3.2 Photolithographie, impact laser-couche mince**

- ♦ [IV-3] A. Einstein, *On the quantum theory of radiation*, Phys. Zs., **18**, 121, (1917), pp. 63-67.
- ♦ [IV-42] A. Carillon, P. Jaeglé and P. Dhez, *Etude d'un plasma par absorption dans l'ultraviolet extrême*, Journal de Physique, **32**, 10, (1971), pp. C4-48-C4-52.
- ♦ [AV-11] R. Wilkinson and R.W. Crowell, *Composition for use in making an ablative imaging medium*, brevet EP0051281, (1982).
- ♦ [AV-2] T.F. Deutsch and M.W. Geis, *Self-developing photoresist using excimer laser exposure*, J. Appl. Phys., **54**, 12, (1983), pp. 7201-7204.
- ♦ [AV-3] M.W. Geis, J. N. Randall, T. F. Deutsch, P. D. DeGraff, K. E. Krohn and L. A. Stern, *Self-developing resist with submicrometer resolution and processing stability*, Appl. Phys. Lett., **43**, 1, (1983), pp. 74-76.
- ♦ [IV-24] H.H.G. Jellinek and R. Srinivasan, *Theory of etching of polymers by far-ultraviolet, high-intensity pulsed laser and long term irradiation*, J. Phys. Chem., **88**, 14, (1984), pp. 3048-3051.
- ♦ [AV-4] D. Henderson, J. C. White, H. G. Craighead and I. Adesida, *Self-developing photoresist using a vacuum ultraviolet F<sub>2</sub> excimer laser exposure*, Appl. Phys. Lett., **46**, 9, (1985), pp. 900-902.
- ♦ [IV-25] R. Srinivasan and B. Braden, *Ultraviolet laser ablation of organic polymers*, Chem. Rev., **89**, 6, (1989), pp. 1303-1316.

- ♦ [IV-50] M. Guilloux-Viry, *Croissance épitaxiale et caractérisations de films minces supraconducteurs à haute température critique déposés in-situ par pulvérisation cathodique ou ablation laser*, Thèse de l'Université de Rennes 1 (1991).
- ♦ [IV-62] M.T.A. Saif, C.Y. Hui and A.T. Zehnder, *Interface shear stresses induced by non-uniform heating on a substrate*, Thin Solid Films, **224**, 2, (1993), pp. 159-167.
- ♦ [AIV-14] G. Legeay, *Perçage de vias polyimide par laser excimère*, enveloppe Soleau, (11/1990), et : *MCM, laser drilled via holes in organic dielectrics*, partie du rapport final du projet Eureka 462 "Pepite", (1993).
- ♦ Mikio Takai, *Laser surface processing of thin films for microelectronics application*, Proceedings of SPIE, **2498**, Laser Methods of Surface Treatment and Modification, (1995), pp. 2-10.
- ♦ [IV-47] K.R. Chen, J.N. Leboeuf, R.F. Wood, D.B. Geohegan, J.M. Donato, C.L. Liu and A.A. Puretzky, *Laser-solid interaction and dynamics of laser-ablated materials*, Applied Surface Science, **96-98**, (1996), pp. 45-49.
- ♦ [IV-17] D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten and J. Bialkowski, *Laser-solid interaction in the femtosecond regime*, Applied Surface Science, **109-110**, (1997), pp. 1-10.
- ♦ [IV-43] X. Mao and R.E. Russo, *Observation of plasma shielding by measuring transmitted and reflected laser pulse temporal profile*, Appl. Phys. A, **64**, 1, (1997), pp. 1-6.
- ♦ [IV-44] A. Lenk, B. Schultrich, T. Witke and H.-J. Weiss, *Energy and particle flux in PLD processes*, Applied Surface Science, **109-110**, (1997), pp. 419-423.
- ♦ [IV-51] X. Castel, *Croissance épitaxiale et caractérisations de films minces supraconducteurs de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: application à des antennes 38 GHz*, Thèse de l'Université de Rennes 1 (1997).
- ♦ [AIV-2] P. Morillon, J.-Cl. Farcy, F. Gilbert, G. Hélias et G. Legeay, *Micro-usinage par laser pour interconnexions micro-électroniques*, Annales de Physique, **1-2**, 22, (1997), pp. C1-237-244.
- ♦ [AV-12] H. Furutani, H. Fukumura, H. Masuhara, S. Kambara, T. Kitaguchi, H. Tsukada and T. Ozawa, *Laser-induced decomposition and ablation dynamics studied by nanosecond interferometry. 2) A reactive nitrocellulose film*, J. Phys. Chem. B, **102**, 18, (1998), pp. 3395-3401.
- ♦ [IV-28] A. Miotello and R. Kelly, *Laser-induced phase explosion: new physical problem when a condensed phase approaches the thermal thermodynamic critical temperature*, Appl. Phys. A, **69**, suppl. 1, (1999), pp. S67-S73.
- ♦ [IV-32] A.G. Youstos, M. Kiriakopoulos and Th. Timke, *Experimental and theoretical / numerical investigations of thin films bonding strength*, Theoretical and Applied Fracture Mechanics, **31**, (1999), pp. 47-59.
- ♦ [IV-46] B. Burghardt, S. Scheede, R. Senczuk and H.-J. Kahlert, *Ablation plume effects on high precision excimer laser-based micromachining*, Appl. Phys. A, **69**, suppl. 1, (1999), pp. S137-S140.
- ♦ [AIII-62] O. Coulaud, *Méthodes de parallélisation pour la dynamique moléculaire*, Projet Numath, Conférence au pôle de calcul intensif, Rennes, sept., (2000).
- ♦ [IV-54] G. Koundourakis, C. Rockstuhl, D. Papazoglou, A. Klini, I. Zergioti, N.A. Vainos and C. Fotakis, *Laser printing of active optical microstructures*, Appl. Phys. Lett., **78**, 7, (2001), pp. 868-870.
- ♦ [IV-34] M. Boustie, E. Auroux, J.P. Romain and M. Jeandin, *Effects of inside spallation of a coating on the debonding of its interface with a substrate subjected to a laser shock*, J. Phys.: Condens. Matter., **14**, (2002), pp. 10839-10842.
- ♦ [IV-48] T.E. Itina, J. Hermann, Ph. Delaporte and M. Sentis, *Laser-generated plasma plume expansion: combined continuous-microscopic modelling*, Phys. Rev. E, **66**, (2002), 066406, 12 p.
- ♦ [IV-37] [AIII-58] D. Perez and L.J. Lewis, *Molecular-dynamics study of solids under femtosecond laser pulses*, Physical Review B, **67**, 18, (2003), 184102, 15 p.
- ♦ [IV-21] [AIII-60] S. Georgiou and A. Koubenakis, *Laser-induced ejection from model molecular solids and liquids : mechanisms, implications, and applications*, Chem. Rev., **103**, 2, (2003), pp. 349-393.
- ♦ [IV-23] [AIII-63] L. V. Zhigilei, E. Leveugle, B.J. Garrison, Y. G. Yingling and M. I. Zeifman, *Computer simulations of laser ablation of molecular substrates*, Chem. Rev., **103**, 2, (2003), pp. 321-347.
- ♦ [IV-26] Th. Lippert and J.Th. Dickinson, *Chemical and spectroscopic aspects of polymer ablation: special features and novel directions*, Chem. Rev., **103**, 2, (2003), pp. 453-485.
- ♦ [IV-45] A. Bogaerts, Z. Chen, R. Gijbels and A. Vertes, *Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling ?* Spectrochimica Acta B, **58**, (2003), pp. 1867-1893.
- ♦ [IV-60] N. Hadar, *Fatigue thermique d'un acier inoxydable austénitique 304L : simulation de l'amorçage et de la croissance des fissures courtes en fatigue isotherme et anisotherme*, Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, (2003).
- ♦ [IV-22] W. Marine, N.M. Bulgakova, L. Patrone and I. Ozerov, *Electronic mechanism of ion expulsion under UV nanosecond laser excitation of silicon: experiment and modelling*, Appl. Phys. A, **79**, 4-6, (2004), pp. 771-774.
- ♦ [IV-31] E. Leveugle, D.S. Ivanov and L.V. Zhigilei, *Photomechanical spallation of molecular and metal targets: molecular dynamics study*, Appl. Phys. A, **79**, 7, (2004), pp. 1643-1655.

- ♦ [V-37] O. Baldus and R. Waser, *Laser crystallisation studies of barium strontium titanate thin films*, Journal of the European Ceramic Society, **24**, (2004), pp. 3013-3020.
- ♦ [AIV-13] P.E. Dyer, J. Mackay and C.D. Walton, *Diffraction modelling of laser ablation using transmission masks*, Optics Communications, **240**, (2004), pp. 391-399.
- ♦ [IV-49] M. Capitelli, A. Casavola, G. Colonna and A. De Giacomo, *Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects*, Spectrochimica Acta B, **59** (2004), pp.271-289.
- ♦ [IV-5] A. Masters and T. Geuking, *Beam-shaping optics expand excimer-laser applications*, Laser Focus World, **41**, 6, (2005), pp. 99-103.
- ♦ [IV-33] R. Ikeda, H. Cho, A. Sawabe and M. Takemoto, *Laser spallation method to measure strength against I-mode decohesion of CVD diamond films*, Diamond and related materials, **14**, (2005), pp. 631-636.
- ♦ [IV-36] N.M. Bulgarova, R. Stoian, A. Rosenfeld, I.V. Hertel, W. Marine and E.E.B. Campel, *A general continuum approach to describe fast electronic transport in pulsed laser irradiated materials: the problem of Coulomb explosion*, Appl. Phys. A, **81**, 2, (2005), pp. 345-356.
- ♦ [IV-61] S. Taheri and E. Galenne, *High cycle thermal crazing : a phenomena related to the structure*, SMiRT 18, Beijing, China, August 7-12, (2005).
- ♦ [AIII-59] L.V. Zhigilei, Z. Lin and D.S. Ivanov, *Molecular dynamics study of short-pulse laser melting, recrystallization, spallation, and ablation of metal targets*, Proceedings of IMECE, Nov. 2006, Chicago, ed. ASME, (2006).
- ♦ [IV-20] [AIII-61] D. Perez, L.J. Lewis, P. Lorazo and M. Meunier, *Ablation of molecular solids under nanosecond laser pulses : the role of inertial confinement*, Applied Physics Letter, **89**, 14, (2006), 141907, 3 p.
- ♦ [IV-27] E. Sancaktar and H. Lu, *The effects of excimer laser irradiation at 248 nm on the surface mass loss and thermal properties of PS, ABS, PA6, and PC polymers*, Journal of Applied Polymer Science, **99**, (2006), pp. 1024-1037.
- ♦ [IV-41] T.E. Itina et J. Hermann, *Etudes expérimentales et théoriques des plasmas produits par ablation laser*, Journées LIBS, Saclay, (juin 2006).
- ♦ [IV-52] J.M. Fishburn, M.J. Withford, D.W. Coutts and J.A. Piper, *Study of the fluence dependent interplay between laser induced material removal mechanisms in metals: vaporisation, melt displacement and melt ejection*, Applied Surface Science, **252**, 14, (2006), pp. 5182-5188.
- ♦ [IV-53] J.M. Fishburn, M.J. Withford, D.W. Coutts and J.A. Piper, *Study of the interplay of vaporisation, melt displacement and melt ejection mechanisms under multiple pulse irradiation of metals*, Applied Surface Science, **253**, 2, (2006), pp. 662-667.
- ♦ [IV-72] R. Benzerga, A. Bouvrée, X. Castel, R. Jaunault and J.F. Feller, *Gaz sensor prototype by laser processing*, LPSD 2007 "Laser processing for semiconductor devices : Science and technology", Saint Malo, France, 1-2 octobre, (2007).
- ♦ [AV-19] A.G. Moussavou, G. Legeay, R. Sauleau, S. Députier, X. Castel, A. Perrin, R. Benzerga, M. Guilloix-Viry and K. Mahdjoubi, *Tunable stub resonators on KTN ferroelectric thin films*, proceedings of EuCap, 2<sup>nd</sup> European Conference on Antennas and Propagation, Edinburgh, UK, 11-16 nov., (2007).
- ♦ [IV-6] P. Parvin, B. Jaleh, H.R. Zangeneh, Z. Zamanipour and Gh.R. Davoud-Abadi, *Excimer laser beam profile recording based on electrochemical etched polycarbonate*, Radiation measurements, **43**, (2008), pp. S617-S622.
- ♦ [IV-29] E.P. Favvas and A.Ch. Mitropoulos, *What is spinodal decomposition ?* Journal of Engineering Science and Technology Review, **1**, (2008), pp. 25-27.
- ♦ [IV-40] W. Marine, N.M. Bulgakova, L. Patrone and I. Ozerov, *Insight into electronic mechanisms of nanosecond-laser ablation of silicon*, J. Appl. Phys., **103**, 9, (2008), 094902, 11 p. et Erratum, J. Appl. Phys., **104**, 7, (2008), 079901.
- ♦ [IV-74] [AIV-1] [AV-20] A.G. Moussavou, S. Députier, A. Perrin, R. Sauleau, X. Castel, G. Legeay, R. Benzerga, K. Mahdjoubi and M. Guilloix-Viry, *KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> Ferroelectric thin films grown by pulsed laser deposition : structural characteristics and applications to microwave devices*, Phys. Stat. Sol. C, **5**, 10, (2008), pp. 3298-3303.
- ♦ [IV-82] W.D. Song and Q. Xie, *Mechanism and characteristics of steam laser patterning*, Appl. Phys. A, **91**, 1, (2008), pp. 137-140.
- ♦ [IV-30] [AIII-57] L.J. Lewis and D. Perez, *Laser ablation with short and ultrashort laser pulses : basic mechanisms from molecular-dynamics simulations*, Applied Surface Science, **255**, 10, (2009), pp. 5101-5106.
- ♦ [IV-39] H. Park and J.M. Zuo, *Direct measurement of transient electric fields induced by ultrafast pulsed laser irradiation of silicon*, Appl. Phys. Lett., **94**, 25, (2009), 251103, 3 p.

### **3.3 Conduction thermique, dynamique moléculaire**

- ♦ [AIII-39] A. Rosencwaig and A. Gersho, *Theory of the photoacoustic effect with solids*, J. Appl. Phys., **47**, 1, (1976), pp. 64-69.



- ♦ [AIII-40] P. Charpentier, F. Lepoutre and L. Bertrand, *Photoacoustic measurements of thermal diffusivity description of the "drum effect"*, J. Appl. Phys., **53**, 1, (1982), pp. 608-614.
- ♦ [AIII-56] M.W. Finnis and J.E. Sinclair, *A simple empirical N-body potential for transition metals*, Philosophical Magazine A, **50**, 1, (1984), pp. 45-55.
- ♦ [AIII-41] A. Rosencwaig, J. Opsal, W.L. Smith and D.L. Willenborg, *Detection of thermal waves through optical reflectance*, Appl. Phys. Lett., **46**, 11, (1985), pp. 1013-1015.
- ♦ [AIII-29] N.-H. Cheung, *Pulse laser heating of thin films : an efficient algorithm for computing temperature profiles*, J. Appl. Phys., **70**, 12, (1991), pp. 7654-7656.
- ♦ [AIII-20] E. Matthias, M. Reichling, J. Siegel, O.W. Käding, S. Petzoldt, H. Skurk, P. Bizenberger and E. Neske, *The influence of thermal diffusion on laser ablation of metal films*, Appl. Phys. A, **58**, 2, (1994), pp. 129-136.
- ♦ [AIII-49] M.K. El-Adawi, M.A. Abdel-Naby and S.A. Shalaby, *Laser heating of a two-layer system with a constant surface absorption : an exact solution*, Int. J. Heat Mass Transfer., **38**, 5, (1995), pp. 947-952.
- ♦ [AIII-50] M.K. El-Adawi, S.A. Shalaby and M.A. Abdel-Naby, *Laser heating of a two-layer system with temperature dependant front surface absorptance*, Vacuum, **46**, 1, (1995), pp. 37-42.
- ♦ [AIII-42] D.W. Tang and N. Araki, *The wave characteristics of thermal conduction in metallic films irradiated by ultra-short laser pulses*, J. Phys. D: Appl. Phys., **29**, 10, (1996), pp. 2527-2533.
- ♦ [AIII-18] B.S. Yilbas and S.Z. Shuja, *Heat transfer analysis of laser heated surfaces – conduction limited case*, Applied Surface Science, **108**, 1, (1997), pp. 167-175.
- ♦ [AIII-36] D. de Cogan, *Propagation analysis for thermal modelling*, IEEE transactions on components, packaging and manufacturing technology – part A, **21**, 3, (1998), pp. 418-423.
- ♦ [AIII-28] Z. Suszyński, M. Maliński and L. Bychto, *Thermal parameters measurement method of electronic materials*, IEEE transactions on components, packaging, and manufacturing technology, part A, **21**, 3, (1998), pp. 424-433.
- ♦ [AIII-43] W. Dai and R. Nassar, *A finite difference scheme for solving the heat transport equation at the microscale*, Numerical Methods for Partial Differential Equations, **15**, 6, (1999), pp. 697-708.
- ♦ [AIII-44] W. Dai and R. Nassar, *A compact finite difference scheme for solving a three-dimensional heat transport equation in a thin film*, Numerical Methods for Partial Differential Equations, **16**, 5, (2000), pp. 441-458.
- ♦ [AIII-38] M.A. Karam, *A thermal wave approach for heat transfer in a nonuniform soil*, Soil Sci. Soc. Am. J., **64**, (2000), pp. 1219-1225.
- ♦ [AIII-24] J.C. Conde, F. Lusquiños, P. González, B. León and M. Pérez-Amor, *Temperature distribution in a material heated by laser radiation : modelling and application*, Vacuum, **64**, 3-4, (2002), pp. 359-366.
- ♦ [AIII-53] M.A. Al-Nimr, M. Alkam and V. Arpaci, *Heat transfer mechanism during short-pulse laser heating of two-layer composite thin films*, Heat and Mass Transfer, **38**, (2002), pp. 609-614.
- ♦ [AIII-52] N.D. Milošević, M. Raynaud and K.D. Maglič, *Simultaneous estimation of the thermal diffusivity and thermal contact resistance of thin solid films and coatings using the two-dimensional flash method*, International Journal of Thermophysics, **3**, (2003), pp. 799-819.
- ♦ [AIII-51] N.D. Milošević and M. Raynaud, *Analytical solution of transient heat conduction in a two-layer anisotropic cylindrical slab excited superficially by a short laser pulse*, International Journal of Heat and Mass Transfer, **47**, (2004), pp. 1627-1641.
- ♦ [AIII-37] W. Habra, P. Tounsi and J.M. Dorkel, *Transient compact modelling for multichips components*, International Workshop on Thermal Investigation of ICs and Systems, Belgirate Lake Maggiore, ed. TIMA, Grenoble, (2005), pp. 129-134.
- ♦ [AIII-23] N. Semmar, *Cinétique de fusion induite par les lasers pulsés nanosecondes : modélisation, simulation, et expériences dans le cas des métaux et d'un semiconducteur*, Journées thématiques SFT, Le Creusot, 26/01, (2006).
- ♦ [AIII-17] T. Ashida, A. Miyamura, Y. Sato, T. Yagi, N. Taketoshi, T. Baba and Y. Shigesato, *Effect of electrical properties on thermal diffusivity of amorphous zinc oxide films*, J. Vac. Sci. Tech. A, **25**, 4, (2007), pp. 1178-1183.
- ♦ [V-21] B. Khong, M. Legros, P. Tounsi, Ph. Dupuy, X. Chauffleur, C. Levade, G. Vanderschaeve and E. Scheid, *Characterisation and modelling of ageing failures on power MOSFET devices*, Microelectronics Reliability, **47**, (2007), pp. 1735-1740.
- ♦ [AIII-46] S.J. DeSilva and Cho Lik Chan, *Coupled boundary element method and finite difference method for the heat conduction in laser processing*, Applied Mathematical Modelling, **32**, 11, (2008), pp. 2429-2458.
- ♦ [AIII-55] P. Ganster, *Modélisation atomistique de l'oxydation du silicium : contrainte et diffusion*, conférence à l'INSA de Rennes, mai, (2009).

### 3.4 Capteurs de gaz

- ♦ [VI-19] O. Merdignac-Conanec, Y. Bernicot and J. Guyader, *Humidity effect on baseline conductance and H<sub>2</sub>S sensivity of cadmium germanium oxynitride thick film as gas sensors*, Sensors and Actuators B, **63**, (2000), pp. 86-90.
- ♦ [VI-20] A. Helwig, G. Müller, G. Sberveglieri and M. Eickhoff, *On the low-temperature response of semiconductor gas sensors*, Journal of Sensors, (2009), art. ID: 620720, 17 p.

## 4 Autres livres, cours et recueils

### 4.1 Ouvrages généraux

- ♦ [IV-4] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, *Physique statistique*, Hermann, Paris, (1997).
- ♦ [II-56] N.W. Ashcroft and N. David Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, Cornell University, (1976).
- ♦ [IV-35] [IV-38] [IV-68] [AIII-5] [AV-5] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 82<sup>nd</sup> ed., (2001-2002), CRC Press, Boca Raton, FL 33431.
- ♦ [I-6] Tableau périodique Sargent-Welch, (1995).
- ♦ [V-60] C. Kittel, *Introduction à la Physique de l'état solide*, Dunod, Paris, 3<sup>ème</sup> ed., (1972).
- ♦ [I-7] [I-12] [II-57] [II-65] [IV-16] [AIII-16] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris, 7<sup>ème</sup> ed., (1998).
- ♦ [V-59] Cours de DEA de M. le Pr. G. Jézéquel, Rennes I, (1999).
- ♦ [II-12] [II-54] [III-6] J.P. Pérez, R. Carles et R. Fleckinger, *Electromagnétisme, fondements et applications*, Masson, Paris, 3<sup>ème</sup> ed., (1997).
- ♦ [II-67] [AIV-3] [AIV-6] [AIV-8] [AIV-9] J.P. Pérez, *Optique, fondements et applications*, Masson Paris, 5<sup>ème</sup> ed., (1996).
- ♦ [AIV-4] [AIV-11] [AIV-16] Ph. Denève, Th. Desmarais, A. Favier, M. Ménétrier, B. Noël et Cl. Orsini, direction J.-M. Brébec, *Optique ondulatoire*, collection H prépa, Hachette Livre, Paris, (1998).
- ♦ [AIV-12] M. Bertin, J.P. Faroux et J. Renault, *Optique physique et ondulatoire*, Dunod, Paris, 3<sup>ème</sup> ed., (1986).
- ♦ [AIV-5] J. Surrel, *Optique instrumentale, optique de Fourier*, Ellipses, Paris, (1996).
- ♦ [AIV-10] XXX *Etude de la diffraction de Fresnel dans quelques cas simples*, module de TP, ENS Cachan, nov., (2002), [http://www.phytem.ens-cachan.fr/telechargement/TP\\_ModuleL1/DiffractionFresnel.pdf](http://www.phytem.ens-cachan.fr/telechargement/TP_ModuleL1/DiffractionFresnel.pdf).
- ♦ [I-8] [II-21] [VI-5] B. Sapoval et Cl. Hermann, *Physique des semiconducteurs*, collection X-Ellipses, ed. Marketing, Paris, (1990).
- ♦ [III-4] [VI-6] S.M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, John Wiley & sons New York, 2<sup>nd</sup> ed., (1981).
- ♦ [I-13] [VI-7] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Masson, Paris, 4<sup>ème</sup> ed., (1998).
- ♦ [II-2] F. Lévy, *Traité des matériaux 18, Physique et technologie des semi-conducteurs*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1<sup>ère</sup> ed., (1995).
- ♦ [AI-1] J.L. Teyssier et H. Brunet, *Introduction à la physique des matériaux conducteurs et semi-conducteurs*, Dunod, Paris, (1992).
- ♦ P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, T.VI (In), T.VIII/3 (Sn), Masson, Paris, (1961).
- ♦ [VI-50] G. Charlot, *Les réactions chimiques en solution aqueuse*, Masson, Paris, 7<sup>ème</sup> ed., (1983).
- ♦ M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C*, Gauthier Villars, Paris, (1963).
- ♦ [I-15] [VI-22] A. Casalot et A. Durupthy, *Chimie inorganique*, Hachette Supérieur, Paris, 3<sup>ème</sup> ed., (1996).
- ♦ [V-23] J.-L. Fanchon, *Guide de mécanique, sciences et technologies industrielles*, Nathan, Paris, (1996).

### 4.2 Ouvrages plus spécialisés

- ♦ [I-27] [I-70] R.W. Berry, P.M. Hall and M.T. Harris (Bell Labs), *Thin Film Technology*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, (1968).
- ♦ [I-28] [I-31] [I-36] [I-37] [I-47] [IV-57] [V-30] B. Chapman, *Glow discharge processes, sputtering and plasma etching*, John Wiley & Sons, New York, (1980).
- ♦ [I-26] Cl. Boucher, *Cours de physique des plasmas*,  
[http://claudio.emt.inrs.ca/cours/cours\\_plasma/docs/Chap\\_00/Chap\\_00.pdf](http://claudio.emt.inrs.ca/cours/cours_plasma/docs/Chap_00/Chap_00.pdf)

- ♦ [I-29] Cl. Boucher, *Cours de physique des plasmas*,  
[http://claud.e.mt.inrs.ca/cours/cours\\_plasma/docs/Chap\\_07/Chap\\_07.pdf](http://claud.e.mt.inrs.ca/cours/cours_plasma/docs/Chap_07/Chap_07.pdf)
- ♦ [I-32] [V-18] A. Richardt et A.-M. Durand, *Le vide, les couches minces, les couches dures*, ed. In Fine, Paris, (1994).
- ♦ [IV-58] A. Richardt et A.-M. Durand, *La pratique du vide et des dépôts de couches minces*, ed. In Fine, Paris, (1995), ch. B-IV : *Propriétés mécaniques des couches minces déposées par pulvérisation*.
- ♦ [II-11] H.A. Macleod, *Thin film optical filters*, Adam Hilger Ltd, Londres, (1969).
- ♦ [AIV-7] Table : <http://mathworld.wolfram.com/BesselFunctionZeros.html>
- ♦ [I-5] [II-66] M. Van Meerssche et J. Feneau-Dupont, *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, Université de Louvain, Peeters, Leuven, 3<sup>ème</sup> ed., (1984).
- ♦ [VI-31] L. Smart et E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, Masson, Paris, (1997).
- ♦ [II-64] [II-68] J.P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, Paris, (1997).
- ♦ [I-16] M. Brousseau, *Les défauts ponctuels dans les semiconducteurs*, Les éditions de physique, Paris, (1988).
- ♦ [II-26] P.Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 2<sup>ème</sup> ed., (1999).
- ♦ [VI-27] G. Heiland and D. Kohl, *Chemical Sensor Technology*, vol.1, ed. T. Seiyama, (Kodansha, Tokyo).
- ♦ [IV-2] Ch. Labaune, *Traitement des matériaux par laser, propriétés générales du rayonnement laser et physique du fonctionnement des sources*, support de cours photocopié, collège de Polytechnique, Palaiseau, 26/01/1995.
- ♦ [AIII-25] R. Fabbro, *Traitement des matériaux par laser, mécanismes d'interaction et processus physiques*, support de cours photocopié, collège de Polytechnique, Palaiseau, 26/01/1995.
- ♦ [IV-15] H. Baldis, *Traitement des matériaux par laser, technologies laser et mise en œuvre*, support de cours photocopié, collège de Polytechnique, Palaiseau, 26/01/1995.
- ♦ [IV-18] [AIII-21] [AIII-26] [AIII-30] [AIII-31] [AIII-32] [AIII-47] F.P. Incropera and D.P. DeWitt, *Introduction to heat transfer*, J. Wiley & sons, New York, 3<sup>rd</sup> ed., (1996).
- ♦ [AIII-22] [AIII-27] [AIII-48] Cl. Saint-Blanquet et B. Fourcher, *Conduction de la chaleur*, cours de spécialité en ligne de l'Université de Nantes : <http://www.sciences.univ-nantes.fr/physique/perso/blanquet/>

#### 4.3 Articles de revue, proceedings

- ♦ [II-55] P. Drude, *Zur Elektronentheorie der Metalle*, Annalen der Physik, **306**, 3, (1900), pp. 566-613.
- ♦ D.L. Wood and J. Tauc, *Weak absorption tails in amorphous semiconductors*, Physical Review B, **5**, 8, (1972), pp. 3144-3151.
- ♦ [VI-32] V.E. Henrich and P.A. Cox, *Fundamentals of gas-surface interactions on metal oxides*, Applied Surface Science, **72**, 4, (1993), pp. 277-284.
- ♦ [IV-14] G. Petite, Ph. Daguzan, S. Guizard et Ph. Martin, *Processus fondamentaux d'absorption et de relaxation de l'énergie dans les interactions laser-surface*, Annales de Physique, **22**, 1-2, (1997), pp. C1-81-88.
- ♦ [VI-9] N. Bârsan and U. Weimar, *Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO<sub>2</sub> sensors in the presence of humidity*, J. Phys.: Condens. Matter, **15**, 20, (2003), pp. R813-R839.
- ♦ [IV-9] [AIII-19] G. Petite, *Mécanismes fondamentaux de l'ablation laser femtoseconde en "flux intermédiaire"*, actes de l'école thématique, Porquerolles, sept. 2004, Lasers et technologies femtosecondes, (2005), p. 319, préprint sur arxiv.org : <http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0502/0502132.pdf>.
- ♦ [I-11] Article Wikipédia, *Théorie de la fonctionnelle de la densité*, [http://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie\\_de\\_la\\_fonctionnelle\\_de\\_la\\_densit%C3%A9](http://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_de_la_fonctionnelle_de_la_densit%C3%A9), mise à jour : 10/08 (2010), 17 p.

### 5 Matériels et produits

- ♦ [I-39] Bâti de pulvérisation cathodique, modèle MP 450 S, Plassys s.a., 14, rue de la Gare, 91630 Marolles en Hurepoix.
- ♦ [IV-1] Coherent France, Domaine Technologique de Saclay, 4, rue René Razel - Bâtiment Azur, F-91892 Orsay Cedex, <http://www.coherent.fr>.
- ♦ [IV-7] Lambda Physic, *User manual*, LPX 100i / 200i series, (mai 1998).
- ♦ [IV-8] [AII-1] Optec s.a., ZAE Le Crachet, Avenue des Nouvelles Technologies, 53, B-7080 Frameries, Belgium, <http://www.optec.be>.
- ♦ [AII-2] [AIV-17] R. Andrew et Y. Canivez, *Mode d'emploi de la station de travail*, Optec, (1994).
- ♦ [AII-3] R. Andrew, *Comment étalonner une lentille*, note de calcul photocopiée, Optec, (1994).

- ♦ [AIV-15] R. Andrew, *HY120 beam shaper for excimer lasers*, note technique RA06, Optec, [www.optec.be](http://www.optec.be).
- ♦ [AII-6] Tables X-Y série "Accudex 2000", Aerotech, Ltd., RG7 8NN, Aldermaston, Berkshire UK, avec encodeurs pour feed-back de position.
- ♦ [AII-5] Carte "PC38", Oregon Micro Systems Inc, Beaverton, OR 97006, USA.
- ♦ [AII-7] Document : *User's manual, intelligent motor controllers, PC38 family MD10A, MH10, and MD125*, (1993) Oregon Micro Systems Inc, Beaverton, OR 97006, USA.
- ♦ [VI-1] [AV-1] Machine d'alignement de masques et d'insolation en contact MJB3, Süss MicroTec AG, D 85748 Garching, manuel utilisateur : <http://www.mri.psu.edu/facilities/NNIN/media/Suss%20MJB-3%20Operator's%20Manual.pdf>, lampe à vapeur de mercure haute pression Osram HBO 350W/S.
- ♦ [AII-4] Joulemètre : "Molelectron J Max 43", coefficient de lecture (étalonnage du constructeur) : 1,070 V.J<sup>-1</sup> à  $\lambda = 248$  nm.
- ♦ [VI-3] [AV-6] Radiomètre: Vilber Lourmat VLX-3W, F-77202 Marne-la-Vallée, avec cellule CX 365, mesure intégrée dans la bande 355 – 375 nm.
- ♦ [VI-4] Bâti d'évaporation thermique Plassys ME 300, F-91630 Marolles-en Hurepoix, enceinte de 32 l, équipée d'une pompe turbomoléculaire Varian V 250 (250 l/s), vide de  $5.10^{-6}$  mbar généralement obtenu en  $\leq 45$  mn.
- ♦ [AV-8] Plassys, F-91630 - Marolles en Hurepoix.
- ♦ [VI-49] Appareil utilisé par W.J. Dauksher *et al.* et par J. Niedziółka-Jönsson *et al.* : Jelight UVO Cleaner 42, <http://www.jelight.com/uvo-ozone-cleaning.php>.
- ♦ [AV-9] Centrifugeuse de photoresist : Spin Coater KW-4A, Chemat Technology, CA 91324 Northridge, USA.
- ♦ [AV-18] Bâti de Gravure Ionique Réactive NE 110, Nextral F-38330 Montbonnot St Martin; configuration "planar": dans une cloche d'environ 300 mm, la RF (13,65 MHz) est appliquée à l'électrode inférieure, recouverte d'une plaque de silice épaisse de diamètre 120 mm environ, sur laquelle on pose à plat l'échantillon à traiter.
- ♦ [III-1] Profilomètre "Alphastep 100", Kla-Tencor, représentant en France : ScienTec, Parc technologique des Glaises, 2, allée des Garays, 91120 Palaiseau, tel. 01 64 53 27 01.
- ♦ [AV-10] Profilomètre "Talystep", Taylor Hopson Ltd, LE4 9JQ Leicester, UK.
- ♦ [III-3] Marches étalon dans des couches de SiO<sub>2</sub> : Taylor Hobson, n° 112 / 964 - 17232, Rank Taylor Hobson Ltd, Leicester, GB.
- ♦ [AV-14] Spectromètre Lambda 20, Perkin Elmer Inc., MA 02451 Waltham, USA.
- ♦ [AV-13] DSC-TGA, ref. STD 2960, TA Instruments France, Division de Waters SAS, 5, rue Jacques Monod, 78280 Guyancourt, tél.: 01 30 48 94 60 .
- ♦ [I-40] Fournisseur de la cible d'ITO : Sté Cerac, représentée par : Neyco s.a., 84, rue de Levis 75017 Paris.
- ♦ [AIII-10] XXX, Reade.com, ITO : [http://www.reade.com/index.php?option=com\\_content&task=view&id=262&Itemid=11](http://www.reade.com/index.php?option=com_content&task=view&id=262&Itemid=11)
- ♦ [AV-7] "RBS 25" Traitements Chimiques de Surface, F-59236 Frelinghien, dilué à 15%, 10 mn à 60 °C, rinçage l'eau désionisée ultra pure.
- ♦ [AV-15] "Forafac 1033", acide polyfluorosulfonique, Elf Atochem, activité cédée à Dupont en 2002, production à 60870 Villiers Saint Paul.
- ♦ [AV-16] "Microposit® S1828", Shipley Europe, CV3 2RQ Coventry, UK.
- ♦ [AV-17] "Microposit® Remover 1165", Shipley Europe, CV3 2RQ Coventry, UK, ingrédients : 1-methyl-2-pyrrolidinone (94-95%), Pyrrolidone Compound (5-6%)
- ♦ [IV-71] Eco-snow systems, Linde AG.
- ♦ [I-69] Tamis moléculaire ZPA 10, Riber, B.P. 231, 92505 Rueil.
- ♦ [AV-21] Vernis Nivea incolore "Sea Extracts Manicure – Base & Top Shine" ref.: lot 87768, 4 flacons de 10 ml, achetés chez Carrefour Langueux, le 08/12/2004 (1), et le 12/04/2007 (3), code barres : 4005808877683, Nivea beauté®, Beiersdorf AG Hamburg, made in France.







# ***Visas***



VU :

**Le Directeur de Thèse**

  
**Ala SHARAIHA**  


VU :

**Le Responsable de l'Ecole Doctorale**

**ECOLE DOCTORALE MATISSE**

**Le Directeur**

**Jean-Marie LION**



*DT UR/204/3/1no2*

**VU pour autorisation de soutenance**

**Rennes, le 9 décembre 2020**

**Le Président de l'Université de Rennes 1**

  
**Guy CATHELINEAU**

**VU après soutenance pour autorisation de publication :**

**Le Président de Jury,**

(Nom et Prénom)

  
**M. GUILLOUX-VIRP**

## **Couches minces amorphes d'ITO : caractérisation, structure, évolution et fonctionnalisation sous rayonnements UV.**

### ***Résumé***

L'oxyde d'indium, transparent dans le domaine du visible, peut devenir conducteur électrique par création de lacunes d'oxygène et/ou par dopage à l'étain (ITO). Déposé en couches minces par pulvérisation cathodique RF à température ambiante, il est compatible avec des supports organiques souples.

Dans une première partie, nous décrivons les méthodes de caractérisation mises en place. Nous précisons et discutons les propriétés structurales, électriques et optiques de nos couches optimisées amorphes. Leurs performances sont comparables à celles des meilleures couches polycristallines d'ITO, classiquement obtenues à température élevée.

Nous examinons ensuite l'interaction de ces couches avec les rayonnements UV. Le faisceau d'un laser à excimères permet d'y transférer la géométrie désirée par ablation, sans recours à une photolithographie standard. Le recuit et la cristallisation par laser, à plus faibles fluences, sont comparés à un recuit standard au four. Nous mettons enfin en évidence le rôle du rayonnement UV dans le contrôle des réactions de surface, principalement avec l'eau. Nous présentons l'action des très faibles fluences UV sur les caractéristiques électriques des couches d'ITO.

**Mots-clés** : oxyde d'indium-étain ; couches minces ; pulvérisation cathodique ; matériaux amorphes ; usinage par laser ; cristallisation ; surfaces (technologie) -- analyse ; surfaces (technologie) -- effets du rayonnement ultraviolet ; fonctionnalisation des surfaces.

### ***Amorphous ITO thin films : characterization, structure, evolution and functionalization under UV radiations***

### ***Abstract***

Indium oxide is transparent in the visible spectrum. Electrical conductivity is obtained by tin doping (ITO) and/or by the creation of oxygen vacancies. Thin films have been deposited by RF cathodic sputtering at room temperature. So, organic flexible substrates can be used safely.

In a first part, implemented characterization procedures are described. Structural, electrical and optical properties of our optimized amorphous films are reported and discussed. Such films reach electrical and optical characteristics similar to those of the best polycrystalline ITO layers, usually processed at high temperature.

Next, the interactions between layers and UV radiations are investigated. An excimer laser beam can print a lay-out by ablation. At lower fluences, laser annealing and crystallisation are compared to a standard oven annealing. Finally, we emphasise the role of UV radiations in the control of surface reactions, mainly with water. Changes induced by very low UV fluences on the electrical properties of ITO films are studied.

**Keywords** : indium tin oxide ; thin films ; sputtering ; amorphous substances ; laser beam cutting ; crystallization ; surfaces (technology) -- analysis ; surfaces (technology) -- effect of ultraviolet radiation ; surface functionalization.